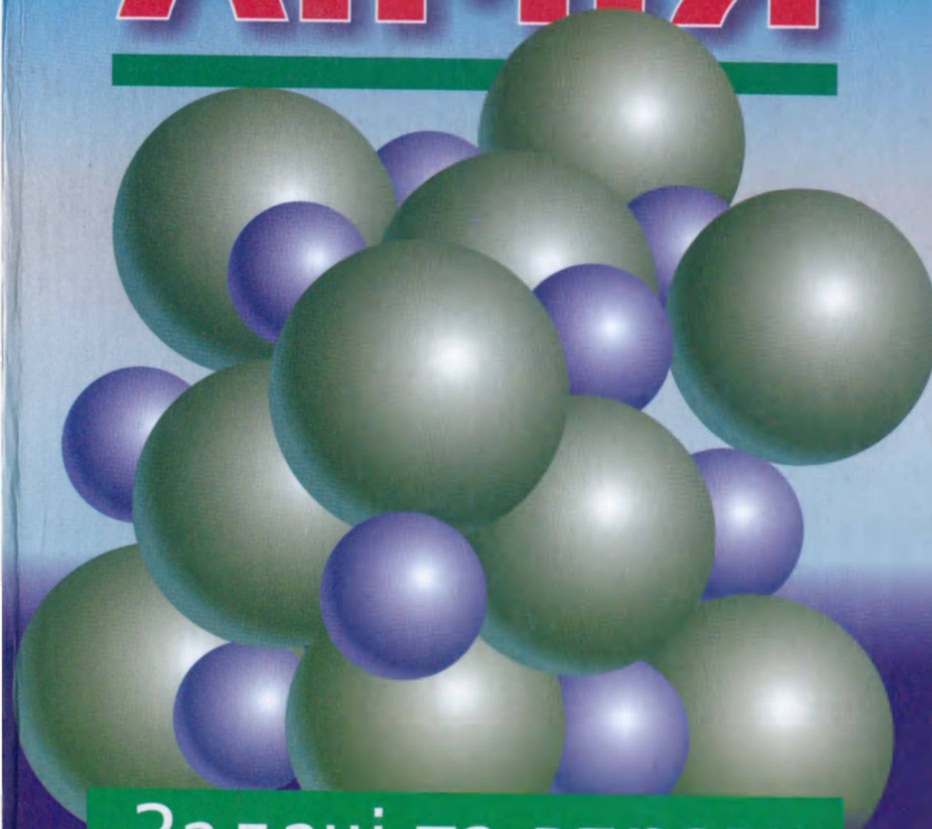
С.А.Неділько, П.П.Попель

ЗАГАЛЬНА Й НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ



Задачі та вправи

С.А.Неділько, П.П.Попель

ЗАГАЛЬНА Й НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Задачі та вправи

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України

Навчальний посібник для студентів хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів

Київ
«Либідь»
2001

ББК 24.1я73
Н42

Рецензенти:
А. В. Голубєв, акад. (Українська академія наук національного прогресу)
Й. Й. Болдог, канд. хім. наук, доц. (Національний технічний університет «КПІ»)

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України (лист № 14/18.2— 870 від 14.06.2001)

Редакція літератури з природничих та технічних наук

Редактор *В. С. Зацарний*

Н $\frac{1701000000-056}{2001}$

ISBN 966-06-0096-8

ВІД АВТОРІВ

Навчальний посібник складено відповідно до програми курсу загальної й неорганічної хімії, що читається для студентів хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів. До нього включені задачі, вправи і запитання з усіх тем загальної та неорганічної хімії. Значне місце відведено фактичному матеріалу з хімії елементів і його узагальненню, складанню рівнянь хімічних реакцій, розрахунковим задачам, а також тим загальнотеоретичним питанням, які недостатньо висвітлені у шкільному курсі хімії (стехіометричні розрахунки, способи виразу кількісного складу розчинів тощо). Окрема глава «Найважливіші класи неорганічних сполук», якої немає в аналогічних виданнях, забезпечить подальше цілісне сприйняття всього матеріалу з хімії елементів. У зв'язку з тим, що деякі теми загальної хімії (хімічний зв'язок, термодинаміка, кінетика та ін.) студенти вивчатимуть пізніше в межах інших навчальних дисциплін, автори надали перевагу задачам і вправам, що охоплюють лише основні питання цих тем, без деталізації вузькоспецифічних проблем.

Задачі, вправи і запитання посібника мають різну складність, різні й способи їх розв'язування. Одні з них призначені для використання на заняттях, а інші (їх більшість) — для самостійної роботи. Організація останньої має бути спрямована не на запам'ятовування всього почутого та прочитаного аж до другорядних подробиць, а насамперед на глибоке засвоєння та розуміння хімічних закономірностей і найістотніших тенденцій у хімічному поводженні неорганічних речовин.

Для полегшення самостійної роботи студентів на початку кожної загальнотеоретичної глави наведено короткий виклад найважливіших питань теорії, подано приклади розв'язування типових задач. Наприкінці посібника поряд із відповідями на розрахункові задачі та на деякі запитання вміщено рекомендації, що допоможуть знайти правильний розв'язок чи відповідь. З цією самою метою у відповідях до вправ на складання рівнянь реакцій, які становлять певні труднощі, зазначено лише один продукт реакції (умови перебігу реакцій у відповідях не дублюються). У додатках наведено довідкові дані, необхідні для розв'язування задач.

Визначення й позначення деяких фізичних величин відкориговано згідно з рекомендаціями щодо застосування Міжнародної системи одиниць фізичних величин у хімії. Назви елементів та їхніх сполук відповідають сучасній українській хімічній номенклатурі.

Глави 3, 4, 8, 9, 12, 13, 15—17, 20, 21, 23—25 написав проф. С. А. Неділько, глави 1, 2, 5—7, 10, 11, 14, 18, 19, 22 — доц. П. П. Попель.

I

ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ

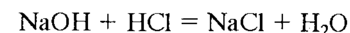
Глава 1

ОСНОВНІ ЗАКОНИ ХІМІЇ. СТЕХІОМЕТРИЧНІ РОЗРАХУНКИ

Як відомо, масу, об'єм, кількість речовини реагентів і продуктів реакцій визначають за допомогою стехіометричних розрахунків, які є найважливішими розрахунками в хімії. Їх первинною основою є закон збереження маси речовини.

Для здійснення стехіометричних розрахунків треба знати хімічний склад, чистоту реагентів і продуктів реакції, наскільки повно відбувається хімічне перетворення.

Якісні й кількісні аспекти хімічних перетворень характеризують хімічні рівняння, або рівняння реакцій. Так, виходячи з рівняння



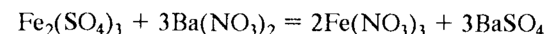
$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

і значень відносних молекулярних мас реагентів і продуктів, можна стверджувати, що кожні 40 г натрій гідроксиду реагують із 36,5 г хлороводню й утворюють 58,5 г натрій хлориду та 18 г води. В загальному випадку:

$$m\,(NaOH) : m\,(HCl) : m\,(NaCl) : m\,(H_2O) =$$

$$= M_r\,(NaOH) : M_r\,(HCl) : M_r\,(NaCl) : M_r\,(H_2O).$$

Для реакції



$$Fe_2(SO_4)_3 + 3Ba(NO_3)_2 = 2Fe(NO_3)_3 + 3BaSO_4$$

справедливе співвідношення

$$m\,[Fe_2(SO_4)_3] : m\,[Ba(NO_3)_2] : m\,[Fe(O_3)_3] : m\,(BaSO_4) =$$

$$= M_r\,[Fe_2(SO_4)_3] : 3M_r\,[Ba(NO_3)_2] : 2M_r\,[Fe(NO_3)_3] : 3M_r\,(BaSO_4).$$

Знаючи масу одного з реагентів (продуктів реакції), можна за допомогою пропорцій обчислити маси інших речовин, що вступають у реакцію й утворюються в результаті реакції.

■ **Приклад 1.** Скільки грамів калій ортофосфату треба взяти для повного осадження кальцій ортофосфату з розчину, що містить 4,1 г кальцій нітрату? Яка буде маса осаду?

*Розв'язання**. Складаємо рівняння реакції:

$$2K_3PO_4 + 3Ca(NO_3)_2 = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6KNO_3;$$

$$M_r(K_3PO_4) = 212;\ M_r[Ca(NO_3)_2] = 164;\ M_r[Ca_3(PO_4)_2] = 310.$$

Записуємо пропорції та розв'язуємо їх:

$2 \cdot 212$ г K_3PO_4 реагують із $3 \cdot 164$ г $Ca(NO_3)_2$;

x г K_3PO_4 — 4,1 г $Ca(NO_3)_2$;

$x = 3{,}53$ г K_3PO_4;

310 г $Ca_3(PO_4)_2$ утворюються із $3 \cdot 164$ г $Ca(NO_3)_2$;

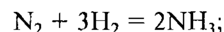
y г $Ca_3(PO_4)_2$ — 4,1 г $Ca(NO_3)_2$;

$y = 2{,}58$ г $Ca_3(PO_4)_2$.

Відповідь. Для повного осадження кальцій ортофосфату треба взяти 3,53 г калій ортофосфату. Утвориться 2,58 г осаду.

■ **Приклад 2.** Визначити масу аміаку, що утворюється при нагріванні суміші — 14 г азоту та 14 г водню, якщо вихід продукту реакції в умовах досліду становить 20 % від теоретично можливого.

Розв'язання. Оскільки вказано маси обох реагентів, то спочатку з'ясовуємо, чи не є один із них у надлишку:



$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3;$$

$$M_r(N_2) = 28;\ M_r(H_2) = 2;\ M_r(NH_3) = 17.$$

28 г N_2 реагують із $3 \cdot 2$ г H_2;

14 г N_2 — x г H_2;

$x = 3$ г H_2.

Водень узято в надлишку. Розрахунок слід вести за азотом:

із 28 г N_2 утворюється $2 \cdot 17$ г NH_3;

із 14 г N_2 — y г NH_3;

$y = 17$ г NH_3.

* Тут і далі, як правило, наводиться один із можливих способів розв'язання задачі, коротший чи раціональніший за інші.

Врахувавши вихід аміаку в умовах досліду, знаходимо, яка утвориться його маса:

$$m(NH_3) = 17 \cdot 0{,}2 = 3{,}4 \text{ г}.$$

Відповідь. При нагріванні суміші утворюється 3,4 г аміаку.

Якщо елемент міститься тільки в одному реагенті та в одному продукті реакції, то для розрахунку маси однієї з цих речовин, виходячи з маси іншої, достатньо знати лише їх хімічний склад (формули), не складаючи рівняння реакції.

■ **Приклад 3.** Карбон дисульфід масою 19 г спалили у надлишку кисню. Добутий сірчистий газ пропустили крізь хлорну воду і повністю окиснили його до сірчаної кислоти. Яка утворилася маса кислоти?

Розв'язання. Порівнюючи хімічний склад сульфуровмісних сполук — вихідної (CS_2) і кінцевої (H_2SO_4) речовин у перетвореннях, робимо висновок, що із кожної молекули карбон дисульфіду утвориться дві молекули сірчаної кислоти. Складаємо пропорцію та розв'язуємо її:

$$M_r(CS_2) = 76;\ M_r(H_2SO_4) = 98;$$

Із 76 г CS_2 утворюється $2 \cdot 98$ г H_2SO_4;

із 19 г CS_2 — x г H_2SO_4;

$x = 49$ г H_2SO_4.

Відповідь. Утворилося 49 г сірчаної кислоти.

Задачі, в умовах яких ідеться про суміші, тобто вказано сумарні маси реагентів та продуктів реакції, розв'язують складанням математичного рівняння з одним невідомим чи системи двох рівнянь із двома невідомими.

■ **Приклад 4.** Після «розчинення» 2 г сплаву магнію з алюмінієм у надлишку соляної кислоти утворилося 9 г суміші хлоридів. Визначити масові частки металів у сплаві.

Розв'язання. Позначаємо масу магнію через x г. Тоді маса алюмінію становитиме $(2 - x)$ г. Використавши значення відносних атомних мас елементів і відносних молекулярних мас хлоридів*, обчислюємо маси солей, що утворилися. Знайдені маси міститимуть невідоме число x:

$$A_r(Mg) = 24;\ M_r(MgCl_2) = 95;\ A_r(Al) = 27;\ M_r(AlCl_3) = 133{,}5.$$

Із 24 г Mg утворюється 95 г $MgCl_2$;

* Для іонних речовин замість терміну «відносна молекулярна маса» доцільно вживати інший — «відносна формульна маса» зі збереженням позначення M_r.

із x г — y г $MgCl_2$;

$$y = 95x/24 \text{ г } MgCl_2.$$

Із 27 г Al утворюється 133,5 г $AlCl_3$;

із $(2-x)$ г Al — z г $AlCl_3$;

$$z = 133{,}5\,(2-x)/27 \text{ г } AlCl_3.$$

Знаходимо суму мас солей і складаємо рівняння:

$$95x/24 + 133{,}5(2-x)/27 = 9;\ x = 0{,}9.$$

Отже, в 2 г сплаву міститься 0,9 г магнію та 1,1 г (2 – 0,9) алюмінію.

$$w\,(Mg) = 0{,}9 : 2 = 0{,}45;\ w\,(Al) = 1{,}1 : 2 = 0{,}55.$$

Відповідь. Масові частки металів у сплаві дорівнюють 0,45 (Mg) та 0,55 (Al).

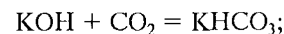
Одиницею виміру кількості речовини є моль. Один моль атомів, молекул, іонів містить $6{,}02 \cdot 10^{23}$ часточок (число Авогадро). Маса 1 моль та молярна маса M чисельно дорівнюють відносним атомній, молекулярній або формульній масам і виражаються відповідно в грамах та в грамах на моль.

Відношення кількостей речовини реагентів і продуктів реакцій відповідають відношенню відповідних коефіцієнтів у хімічних рівняннях.

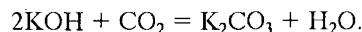
Стехіометричні розрахунки можна здійснювати, оперуючи не тільки масами речовин, а й кількостями речовини. Останнє часто забезпечує більш раціональне розв'язання задач, насамперед тих, що пов'язані з можливістю перебігу кількох реакцій залежно від співвідношення реагентів.

■ **Приклад 5.** Крізь розчин, що містить 22,4 г калій гідроксиду, пропустили 9,9 г вуглекислого газу. Які утворилися солі та яка маса кожної з них?

Розв'язання. Калій гідроксид та вуглекислий газ можуть реагувати один з одним по-різному:



$$KOH + CO_2 = KHCO_3;$$



$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O.$$

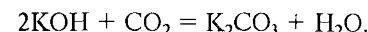
$$M(CO_2) = 44 \text{ г/моль};\ M(KOH) = 56 \text{ г/моль};$$

$$M(K_2CO_3) = 138 \text{ г/моль};\ M(KHCO_3) = 100 \text{ г/моль}.$$

У першій реакції на 1 моль CO_2 витрачається 1 моль KOH, у другій — 2 моль KOH. Згідно з умовою задачі, вуглекислого газу було 9,9 : 44 = 0,225 моль, а калій гідроксиду — 22,4 : 56 = 0,4 моль. Якби утворювалася лише кисла сіль, то частина лугу залишилася б

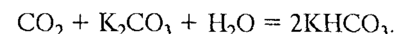
невикористаною (0,4 – 0,225 = 0,175 моль). Крім того, для повного перетворення CO_2 на середню сіль лугу недостатньо (є 0,4 моль, а треба 2 · 0,225 = 0,45 моль). Отже, при взаємодії взятих кількостей реагентів утворюються одночасно і кисла, і середня солі.

Тепер уявімо перетворення дещо по-іншому. При поступовому пропусканні вуглекислого газу крізь розчин лугу спочатку утворюватиметься середня сіль (доки луг не прореагує повністю):



$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O.$$

Тобто 0,4 моль KOH прореагує з половинною кількістю (0,2 моль) CO_2, і утвориться 0,2 моль K_2CO_3. Вуглекислого газу залишиться 0,225 – – 0,2 = 0,025 моль і ця кількість речовини реагуватиме із середньою сіллю:



$$CO_2 + K_2CO_3 + H_2O = 2KHCO_3.$$

Із 0,025 моль CO_2 прореагує така сама кількість K_2CO_3 й утвориться 2 · 0,025 = 0,05 моль $KHCO_3$. Залишиться (не прореагує) 0,2 – 0,025 = 0,175 моль середньої солі.

Маси калій карбонату та калій гідрогенкарбонату після закінчення перетворення становитимуть відповідно 0,175 · 138 = 24,15 г та 0,05 · 100 = 5 г.

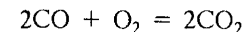
Відповідь. Утворилося 24,15 г K_2CO_3 та 5 г $KHCO_3$.

У багатьох хімічних реакціях беруть участь гази, і метою стехіометричних розрахунків часто є визначення їх об'ємів*.

Об'єми реагуючих газів та газів — продуктів реакцій, згідно із законом об'ємних відношень, відносяться як невеликі цілі числа. Ці числа дорівнюють відповідним коефіцієнтам у рівняннях реакцій. Закон об'ємних відношень можна розглядати як наслідок закону Авогадро: ***в рівних об'ємах різних газів за однакових умов (температура, тиск) міститься однакова кількість молекул.***

■ **Приклад 6.** Визначити склад суміші газів (в об'ємних частках) після закінчення реакції між однаковими об'ємами карбон (II) оксиду та кисню.

Розв'язання. Нехай об'єми CO та O_2 дорівнюють V л кожний. Відповідно до рівняння реакції



$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

кожні два об'єми CO реагують з одним об'ємом O_2, внаслідок чого утворюється два об'єми CO_2. Отже, в реакцію вступить V л CO і $0{,}5V$ л O_2 (залишиться $0{,}5V$ л O_2) та утвориться V л CO_2. Після закінчення реакції матимемо суміш з $0{,}5V$ л O_2 та V л CO_2. Об'ємні частки газів

* Розрахунки проводять, припускаючи, що гази є ідеальними, тобто міжмолекулярна взаємодія в них відсутня.

становитимуть $0{,}5V : (0{,}5V + V) = 0{,}333$ (кисень) та $V : (0{,}5V + V) =$ $= 0{,}667$ (вуглекислий газ).

Відповідь. Після закінчення реакції суміш містить 33,3% кисню та 66,7% вуглекислого газу за об'ємом.

Зміна зовнішніх умов приводить до зміни об'єму газу. Відповідні розрахунки грунтуються на об'єднаному газовому законі, або об'єднаному законі газового стану:

$$P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2 \text{ (для певної маси газу).}$$

Обчислення, пов'язані з перерахунком маси газу на його об'єм і навпаки, здійснюємо із використанням формули Менделєєва—Клапейрона:

$$PV = mRT/M,$$

де P — тиск, кПа; V — об'єм, л; m — маса газу, г; R — універсальна газова стала ($R = 8{,}31$ Дж/(моль · К)).

В 1 моль будь-якого газу міститься однакова кількість молекул, а одна і та сама кількість молекул будь-якого газу за однакових умов займає однаковий об'єм. Отже, за однакових умов 1 моль будь-якого газу займає один і той самий об'єм. Цей об'єм газу за нормальних умов (температура 0 °С, або 273 К; тиск 101,3 кПа) дорівнює 22,4 л. Молярний об'єм газу має таке саме чисельне значення і виражається у літрах на моль.

■ **Приклад 7.** Чому дорівнює маса водню, яка за нормальних умов (н.у.) займає об'єм 4 л? Який об'єм займатиме та сама кількість газу при 27 °С та 150 кПа?

Розв'язання. Розраховуємо масу газу:

2 г водню займає за н. у. об'єм 22,4 л;

x г водню — 4 л;

$x = 0{,}357$ г.

Обчислюємо об'єм газу при 27 °С (300 К) та 150 кПа:

$$V = mRT/Mp = 0{,}357 \cdot 8{,}31 \cdot 300/(2 \cdot 150) = 2{,}97 \text{ л.}$$

Відповідь. Маса 4 л водню (за нормальних умов) дорівнює 0,357 г. Об'єм цієї самої кількості газу при 27 °С та 150 кПа становитиме 2,97 л.

Для суміші газів, що не реагують між собою, розрізняють загальний тиск суміші та парціальні (часткові) тиски кожного газу. Загальний тиск дорівнює сумі парціальних тисків:

$$P_{заг} = p_1 + p_2 + \ldots + p_n.$$

Парціальний тиск газу в суміші визначається як тиск, який мав би газ із даною масою, якби він займав за тієї самої температури весь об'єм суміші.

■ **Приклад 8.** Кисень об'ємом 0,5 л і вуглекислий газ об'ємом 1 л помістили у посудину місткістю 2 л. Тиски кисню та вуглекислого газу до змішування становили відповідно 100 та 120 кПа. Знайти тиск газової суміші в посудині та парціальні тиски газів.

Розв'язання. Парціальні тиски газів становитимуть:

$$p(O_2) = 100 \cdot 0{,}5/2 = 25 \text{ кПа}; \; p(CO_2) = 120 \cdot 1/2 = 60 \text{ кПа.}$$

Визначаємо загальний тиск суміші:

$$p_{заг} = p(O_2) + p(CO_2) = 25 + 60 = 85 \text{ кПа.}$$

Відповідь. Загальний тиск суміші дорівнює 85 кПа, парціальний тиск кисню — 25, вуглекислого газу — 60 кПа.

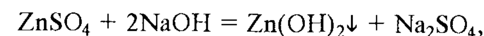
У деяких задачах йдеться про газ, що перебуває над водою. Такий газ містить водяну пару (воду у газоподібному стані). Отже, у цьому випадку маємо справу із сумішшю газів. Звичайно робиться припущення, що газ насичений водяною парою. Значення тиску останньої, який є її парціальним тиском у газовій суміші, можна знайти у відповідній таблиці.

При багатьох стехіометричних розрахунках використовують такі поняття і величини, як еквівалент та молярна маса еквівалента. Визначаючи їх оперують поняттям формульна одиниця. Для води H_2O формульною одиницею є молекула, що складається з двох атомів Гідрогену та одного атома Оксигену, а для алюміній сульфату $Al_2(SO_4)_3$ — сукупність двох іонів Al^{3+} та трьох іонів SO_4^{2-}.

Еквівалент — умовна часточка речовини, що в z раз менша за формульну одиницю (у деяких випадках — тотожна їй). Величина z називається еквівалентним числом і показує, яке число еквівалентів «міститься» у формульній одиниці речовини ($z \geq 1$). Еквівалент та еквівалентне число речовини вказують для певної реакції, в якій вона бере участь. Для одних речовин ці величини не залежать від реакції, для інших — вони змінюються.

Основою багатьох стехіометричних розрахунків є закон еквівалентів. Одне із формулювань цього закону таке: *один еквівалент однієї речовини завжди реагує з одним еквівалентом іншої.*

В реакціях обміну еквівалентне число z визначають сумарним зарядом іонів, що обмінюються формульною одиницею речовини на інші іони. Так, для цинк сульфату, що бере участь у реакції



$$ZnSO_4 + 2NaOH = Zn(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4,$$

$z = 2$ (один двозарядний іон SO_4^{2-} обмінюється на два однозарядних іони OH^-), а для натрій гідроксиду $z = 1$ (обмінюється один іон OH^-). Оскільки інших варіантів взаємодії натрій гідроксиду в реакціях обміну не буває, то еквівалент і еквівалентне число для цієї сполуки — незмінні. Останній висновок, а також закон еквівалентів використаємо для визначення еквівалентного числа z цинк сульфату в реакції

$$ZnSO_4 + 4NaOH = Na_2Zn(OH)_4 + Na_2SO_4.$$

Один еквівалент NaOH реагуватиме з одним еквівалентом $ZnSO_4$, що у даному випадку відповідатиме 1/4 формульної одиниці цинк сульфату. Отже, $z\,(ZnSO_4) = 4$.

В окисно-відновних реакціях еквівалентне число окисника (відновника) визначається числом електронів, які приєднуються (або віддаються) однією формульною одиницею речовини. Наприклад, в реакції

$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$$

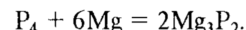
$z\,(FeCl_2) = 1$ ($Fe^{2+} - \bar{e} = Fe^{3+}$), а $z\,(Cl_2) = 2$ ($Cl_2 + 2\bar{e} = 2Cl^-$). Еквіваленти речовин відповідають формульній одиниці $FeCl_2$ та половині формульної одиниці Cl_2.

Для стехіометричних розрахунків поряд із молярною масою використовують також молярну масу еквівалента $M_{ек}$ речовини. Оскільки еквівалент — це $1/z$ частина формульної одиниці, то молярна маса еквівалента дорівнює $1/z$ частині молярної маси речовини.

■ **Приклад 9.** Чому дорівнюють молярні маси еквівалентів: а) Флуору; б) білого фосфору P_4 (для реакції з магнієм)?

Розв'язання. 1. Атом Флуору в будь-яких хімічних перетвореннях приєднує електрон, перетворюючись на іон F^-, тому $z = 1$. Отже, $M_{ек}\,(F) = M\,(F) = 19$ г/моль.

2. Записуємо рівняння реакції:



$$P_4 + 6Mg = 2Mg_3P_2.$$

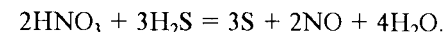
Фосфор є окисником, його атом приєднує три електрони ($P + 3\bar{e} \rightarrow P^{-3}$), а формульна одиниця (молекула P_4) — 12 електронів. Отже, $z = 12$ і

$$M_{ек}\,(P_4) = M\,(P_4) : 12 = 4 \cdot 31 : 12 = 10{,}33 \text{ (г/моль)}.$$

Відповідь. Молярна маса еквівалента Флуору дорівнює 19 г/моль, а білого фосфору — 10,33 г/моль.

■ **Приклад 10.** Обчислити молярні маси еквівалентів азотної кислоти та сірководню для реакції між ними у розбавленому розчині.

Розв'язання. Складаємо рівняння реакції з урахуванням окисно-відновних властивостей речовин:



$$2HNO_3 + 3H_2S = 3S + 2NO + 4H_2O.$$

Оскільки кожна молекула азотної кислоти приєднує три електрони ($N^{+5} + 3\bar{e} \rightarrow N^{+2}$), а сірководню віддає два електрони ($S^{-2} - 2\bar{e} \rightarrow S^0$), то

$$M_{ек}\,(HNO_3) = M\,(HNO_3) : 3 = 63 : 3 = 21 \text{ (г/моль)};$$

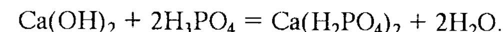
$$M_{ек}\,(H_2S) = M\,(H_2S) : 2 = 34 : 2 = 17 \text{ (г/моль)}.$$

Відповідь. Молярна маса еквівалента азотної кислоти становить 21 г/моль, а сірководню — 17 г/моль.

Молярні маси еквівалентів оксидів, гідроксидів, кислот, солей, що беруть участь у реакціях обміну, можна обчислити діленням молярних мас на відповідні еквівалентні числа речовин, а також як суми молярних мас еквівалентів складових цих речовин: для оксиду — елемента та Оксигену, для гідроксиду — елемента та гідроксогрупи, для кислоти — Гідрогену та кислотного залишку, для солі — катіона та аніона. Зауважимо, що молярна маса еквівалента іона для обмінних реакцій дорівнює молярній масі іона, поділеній на його заряд.

■ **Приклад 11.** Чому дорівнюють молярні маси еквівалентів кальцій гідроксиду та ортофосфатної кислоти, якщо продуктом реакції між ними є кальцій дигідрогенфосфат?

Розв'язання. Складаємо рівняння реакції:



$$Ca(OH)_2 + 2H_3PO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2H_2O.$$

Визначаємо молярну масу еквівалента основи двома способами.

1. Формульна одиниця кальцій гідроксиду обмінює обидва іони OH^- на кислотні залишки. Еквівалентне число речовини дорівнює сумарному заряду обмінюваних іонів, тобто $z = 2$. Отже,

$$M_{ек}\,[Ca(OH)_2] = M\,[Ca(OH)_2] : 2 = 74 : 2 = 37 \text{ (г/моль)}.$$

2. $M_{ек}[Ca(OH)_2] = M_{ек}(Ca^{2+}) + M_{ек}(OH^-) = M\,(Ca^{2+}) : 2 + M\,(OH^-) = 40 : 2 + 17 = 37$ (г/моль).

Обчислюємо молярну масу еквівалента кислоти двома способами.

3. Молекула кислоти обмінює лише один атом Гідрогену. Тому $z = 1$ і $M_{ек}(H_3PO_4) = M(H_3PO_4) = 98$ г/моль.

4. Оскільки кислота взаємодіє як одноосновна, то її складові — атом Гідрогену та кислотний залишок H_2PO_4. Отже,

$$M_{ек}(H_3PO_4) = M_{ек}(H^+) + M_{ек}(H_2PO_4^-) = 1 + 97 = 98 \text{ (г/моль)}.$$

Відповідь. Молярні маси еквівалентів кальцій гідроксиду та ортофосфатної кислоти дорівнюють відповідно 37 та 98 г/моль.

Закон еквівалентів можна сформулювати і так: *маси реагуючих речовин пропорційні молярним масам їх еквівалентів.*

■ **Приклад 12.** Визначити молярну масу еквівалента металу, якщо внаслідок його перетворення на оксид маса збільшилася в 1,4 раза.

Розв'язання. Нехай маса металу дорівнює *m* г. Тоді маса оксиду становитиме 1,4*m* г, а маса кисню, що вступив у реакцію, — 0,4*m* г. $M_{ек}(O_2) = 16 : 2 = 8$ (г/моль).

Складаємо пропорцію й обчислюємо молярну масу еквівалента металу:

m г металу реагує з 0,4 *m* г кисню;

x г металу — 8 г кисню;

$x = 20$ г.

Відповідь. Молярна маса еквівалента металу дорівнює 20 г/моль.

У цьому розділі подано задачі, що передбачають обчислення молярних мас газоподібних речовин. Одні задачі можна розв'язати з використанням наведеної раніше формули Менделєєва—Клапейрона, інші — молярного об'єму газу за нормальних умов або так званої відносної густини газу. Відносна густина газу за іншим газом (D) — це число, що показує, у скільки разів перший газ важчий за другий, і дорівнює відношенню мас рівних об'ємів газів. Якщо взяти молярні об'єми (за однакових умов вони рівні), то відношення мас цих порцій газів дорівнюватиме відношенню молярних мас речовин:

$$D = M_1 : M_2,$$

де M_1 — молярна маса «першого» газу, відносна густина якого нас цікавить; M_2 — молярна маса іншого газу — газу «порівняння».

При розв'язуванні задач, в умовах яких згадуються газові суміші, часто використовують поняття «середня молярна маса суміші». Під ним розуміють масу одного, гіпотетичного («середнього») моля:

$$M_{сер} = (m_1 + m_2 + m_3 + \ldots) / (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \ldots),$$

де m_1, m_2, m_3 — маса кожного з газів; ν_1, ν_2, ν_3 — кількість речовини кожного газу.

■ **Приклад 13.** Маса 1 л повітря за нормальних умов становить 1,293 г. Визначити середню молярну масу повітря, відносну густину

його за воднем та об'ємні частки азоту та кисню в ньому. Вважати, що інших газів у повітрі немає.

Розв'язання. Обчислюємо середню молярну масу повітря $M_{сер.\,п}$:

1 л повітря за н. у. має масу 1,293 г;

22,4 л — *x*;

$x = 28,96$ г. $M_{сер.п} = 28,96$ г/моль.

Відносна густина повітря за воднем становитиме:

$$D\,(\text{за } H_2) = M_{сер.п} : M\,(H_2) = 28,96 : 2 = 14,48.$$

Об'ємні частки азоту та кисню в повітрі можна знайти так. Беремо порцію повітря, в якій сумарна кількість речовини азоту й кисню становить 100 моль. Нехай кисню в ній міститься *y* моль, а азоту — $(100 - y)$ моль. Маса *y* моль кисню становить 32*y* г, а $(100 - y)$ моль азоту — $28\,(100 - y)$ г. Загальна маса 100 моль суміші газів дорівнює $32y + 28\,(100 - y)$ г, а маса одного («середнього») моля — $\{[32y + 28\,(100 - y)] : 100\}$ г. Складаємо рівняння і розв'язуємо його:

$$[32y + 28\,(100 - y)] : 100 = 28,96; \; y = 24.$$

Отже, у повітрі на 24 моль кисню припадає 76 моль азоту. Оскільки об'єми газів пропорційні кількостям речовини, то склад повітря в об'ємних частках такий, %: кисень — 24; азот — 76.

Відповідь. Середня молярна маса повітря дорівнює 28,96 г/моль, відносна густина повітря за воднем — 14,48, об'ємні частки, %: кисню — 24, азоту — 76.

Під час відкриття багатьох хімічних елементів одночасно розроблялися й методи визначення атомних мас.

Якщо відомі молярна маса еквівалента елемента та його валентність (неважко дійти висновку, що еквівалентне число дорівнює значенню останньої), то молярну масу елемента (і його відносну атомну масу) можна обчислити, помноживши першу з відомих величин на другу:

$$M\,(E) = M_{ек} \cdot b.$$

Для більшості металів добуток питомої теплоємності на молярну масу елемента є приблизно однаковим:

$$M\,(E) \cdot c \approx 25 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \text{ (правило Дюлонга—Пті)}.$$

Знаючи питому теплоємність, обчислюють наближене значення молярної маси елемента (або його відносної атомної маси). Якщо крім цього відома молярна маса еквівалента, то можна розрахувати точне значення молярної чи відносної атомної маси елемента.

■ **Приклад 14.** Метал масою 0,5 г, реагуючи з надлишком кислоти, витіснив за нормальних умов 100 мл водню. Питома

теплоємність металу дорівнює 0,23 Дж/(г · К). Обчислити точне значення відносної атомної маси металу.

Розв'язання. Спочатку, користуючись правилом Дюлонга—Пті, визначаємо наближене значення відносної атомної маси металу:

$$A_r \approx 25 : 0{,}23 \approx 109.$$

Знаходимо молярну масу еквівалента металу:

0,5 г металу витісняють за н. у. 0,1 л водню;

x г — 11,2 л водню (відповідає

1 г, або 1 моль еквівалента водню);

x = 56 г; $M_{ек}$(металу) = 56 г/моль.

Тепер знаходимо валентність (еквівалентне число) металу і точне значення відносної атомної маси:

$$z = A_r : M_{ек} = 109 : 56 = 1{,}95 \approx 2; \quad A_r = 2 \cdot 56 = 112.$$

Відповідь. Точне значення відносної атомної маси металу дорівнює 112.

Хімічна формула відображає якісний і кількісний склад речовини. Вона показує, які елементи входять до складу речовини, скільки атомів кожного елемента містить її молекула (для іонних речовин — у якому співвідношенні містяться іони в речовині). Враховуючи масову частку кожного елемента в речовині, можна визначити лише співвідношення атомів у молекулі (іонів у речовині) та вивести так звану найпростішу формулу.

■ **Приклад 15.** Яка найпростіша формула оксиду нітрогену, якщо масова частка Нітрогену в ньому становить 30,4%?

Розв'язання. Запишемо формулу сполуки в загальному вигляді: N_xO_y. A_r(N) = 14; A_r(O) = 16. Очевидно, що на 14x г Нітрогену в речовині припадає 16y г Оксигену. Відношення цих мас має дорівнювати відношенню масових часток відповідних елементів:

$$14x : 16y = 30{,}4 : (100 - 30{,}4).$$

Розділивши обидва чисельники на 14, а знаменники — на 16, дістаємо:

$$x : y = (30{,}4/14) : [(100 - 30{,}4)/16] = 2{,}17 : 4{,}35.$$

Перетворюємо добуте відношення на відношення цілих чисел (оскільки такими мають бути індекси x та y у формулі). Для цього ділимо обидва знайдені числа на найменше з них:

$$x : y = (2{,}17 : 2{,}17) : (4{,}35 : 2{,}17) = 1 : 2{,}00.$$

Відповідь. Найпростіша формула оксиду нітрогену — NO_2.

Для визначення істинної формули речовини треба додатково знати її молярну (відносну молекулярну) масу чи мати відповідні дані, що дадуть змогу її розрахувати.

■ **Приклад 16.** Знайти істинну формулу сполуки Нітрогену з Гідрогеном, що має у газоподібному стані густину за воднем 16, якщо при згорянні у кисні цієї сполуки масою 2 г утворюється за нормальних умов 1,4 л азоту.

Розв'язання. Обчислюємо, яка маса Нітрогену міститься у 2 г сполуки.

$$M(N_2) = 28 \text{ г/моль}.$$

22,4 л азоту за н. у. мають масу 28 г;

1,4 л — x г;

x = 1,75 г.

Сполука Нітрогену з Гідрогеном містить 1,75 г Нітрогену. Отже, Гідрогену міститься 2 – 1,75 = 0,25 г. Визначаємо найпростішу формулу сполуки N_xH_y:

$$x : y = (1{,}75/14) : (0{,}25/1) = 0{,}125 : 0{,}25 = 1 : 2.$$

Найпростіша формула сполуки — NH_2; $M(NH_2)$ = 14 + 2 = = 16 г/моль.

Знаходимо молярну масу сполуки, виходячи з її відносної густини:

$$M = D(\text{за } H_2) \cdot M(H_2) = 16 \cdot 2 = 32 \text{ г/моль}.$$

Такій молярній масі відповідає «подвоєна», істинна формула — N_2H_4.

Відповідь. Істинна формула сполуки Нітрогену з Гідрогеном — N_2H_4.

Нерідко умова задачі передбачає запис формули сполуки через комбінацію оксидів чи інших сполук, з яких у багатьох випадках може утворитися перша, але принцип розв'язування задачі залишається таким самим.

■ **Приклад 17.** Масова частка фосфор (V) оксиду у деякому фосфаті кальцію становить 52,2 %. При сильному прожарюванні сіль втрачає 6,6 % своєї маси внаслідок виділення води. Визначити формулу фосфату і дати їй інтерпретацію.

Розв'язання. Запишемо формулу сполуки в загальному вигляді:

$$x\,CaO \cdot y\,P_2O_5 \cdot zH_2O.$$

Масова частка кальцій оксиду становитиме 100 – 52,2 – 6,6 = = 41,2 %.

Знаходимо формулу сполуки:

$$M(CaO) = 56 \text{ г/моль}; \; M(P_2O_5) = 142 \text{ г/моль};$$

$$M(H_2O) = 18 \text{ г/моль};$$

$$x : y : z = (41{,}2/56) : (52{,}2/142) : (6{,}6/18) =$$

$$= 0{,}736 : 0{,}368 : 0{,}367 = 2 : 1 : 1.$$

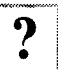
Отже, формула фосфату — $2CaO \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$.

Відповідь. Формула фосфату — $2CaO \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$. Можливі дві її інтерпретації: $Ca_2P_2O_7 . H_2O$ — кальцій дифосфат, моногідрат; $CaHPO_4$ — кальцій гідрогенортофосфат.

Звичайно, для кожної задачі є кілька способів розв'язання. Так, задачі на знаходження найпростішої формули речовини часто розв'язують, безпосередньо використовуючи такий алгоритм. Якщо формулу сполуки записати як B_xC_y, то

$$x : y = [m(B)/A_r(B)] : [m(C)/A_r(C)] = [w(B)/A_r(B)] : [w(C)/A_r(C)].$$

У цьому посібнику перевага надається логічним підходам до розв'язування задач, використанню пропорцій, що стимулює активне мислення, дає змогу постійно контролювати хід розв'язування. Крім того, зовсім не обов'язково запам'ятовувати (що робиться часто без розуміння) алгоритми, математичні формули, рекомендовані для використання при розв'язуванні задач. Студент повинен вибрати той спосіб розв'язування задачі, який йому зрозуміліший та який він може легко пояснити й обгрунтувати.



Запитання, задачі і вправи

1.1. Який хімічний закон є основою стехіометричних розрахунків у хімії? Сформулюйте його.

1.2. Яка маса та якої сполуки утворюється при спалюванні 5 кг алюмінію в надлишку кисню?

1.3. Яка маса міді прореагувала з азотною кислотою, якщо утворилося 2,35 г купрум нітрату?

1.4. У розчині міститься 10 г аргентум нітрату. Скільки грамів калій хлориду слід добавити у розчин, щоб осадити весь Аргентум у вигляді хлориду? Скільки грамів аргентум хлориду при цьому утвориться?

1.5. Після використання фосфор (V) оксиду для осушування деякого газу маса першого збільшилася на 5 г. Скільки утворилося грамів метафосфатної кислоти?

1.6. При повному термічному розкладанні кальцій карбонату, що містив домішку кварцового піску, із 20 г речовини утворилося 12 г залишку. Визначте масову частку домішки у кальцій карбонаті.

1.7. Яку масу ферум (III) оксиду можна добути із 24,1 г залізоамонійних галунів $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$? Які хімічні реакції для цього треба провести?

1.8. Оксид деякого елемента масою 12,5 г нагріли в струмені водню. Через деякий час нагрівання припинили. Маса залишку, який містив частину оксиду, що не прореагував, становила 11,7 г. Скільки грамів води утворилося в результаті реакції?

1.9. Процес гашення вапна припинили, коли маса твердої речовини збільшилася на чверть. Які сполуки містяться в добутому продукті та які масові частки кожної з них?

1.10. Хімічний склад звичайного скла часто виражають формулою $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$. Яку масу силіцій (IV) оксиду, що містить 10 % домішок, треба взяти для виробництва 1 т скла?

1.11. Яку масу колчедану, в якому масова частка Сульфуру становить 45 %, треба взяти для добування 10 т безводної сірчаної кислоти, якщо втрати сірки на виробництві сягають 5 %?

1.12. Залізна руда містить 80 % ферум (III) оксиду. Обчисліть масову частку Феруму в ній.

1.13. За даними аналізу зразка олеуму (розчин сульфур (VI) оксиду в чистій сірчаній кислоті) масова частка Сульфуру в ньому становить 34,4%. Обчисліть масову частку сульфур (VI) оксиду в олеумі.

1.14. Які маси плюмбум нітрату та натрій карбонату треба взяти для виробництва 101,6 кг свинцевих білил $PbCO_3 \times \times Pb(OH)_2$? Відомо, що у відповідній реакції бере участь вода, а одним із продуктів реакції є натрій гідрогенкарбонат.

1.15. З якою масою амоній нітрату буде внесено у грунт стільки Нітрогену, скільки його вноситься з 50,5 кг калійної селітри?

1.16*. У розчин купрум (II) хлориду занурили залізну пластинку масою 100 г. Через деякий час маса пластинки збільшилась до 104 г. Скільки грамів міді виділилося на пластинці?

1.17. Чи може збільшитися під час реакції маса алюмінієвої пластинки, зануреної у розчин купрум (II) сульфату: а) на 40 %; б) учетверо; в) удвічі? Відповідь обгрунтуйте.

---

* Тут і далі позначено розрахункові задачі, які слід розв'язувати усно.

1.18. Розчин деякої кислоти можна нейтралізувати 16 г їдкого натру. Яку масу $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ треба взяти з цією самою метою замість NaOH?

1.19. Чи вистачить 7 г калій сульфату для повного осадження Барію з розчину, що містить 7,32 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$?

1.20. Розчини, що містили по 10 г барій хлориду та натрій сульфату, змішали. Яка утворилася маса барій сульфату? Яка сполука та якою масою була у надлишку?

1.21. Скільки грамів аміаку можна добути, нагріваючи суміш з 4 г амоній хлориду та 5 г кальцій оксиду, якщо вихід становить 95 % від теоретично можливого?

1.22. До розчину, що містив 16,1 г цинк сульфату, добавили розчин, що містив 10 г натрій гідроксиду. Осад відфільтрували. Які сполуки містяться у фільтраті та яка маса кожної з них?

1.23. До 19,6 г ортофосфатної кислоти добавили 16,8 г калій гідроксиду. Які утворилися солі та яка маса кожної з них?

1.24. До розчину, де містилося 6,9 г калій карбонату, повільно, при постійному перемішуванні, долили розчин, що містив 2,52 г азотної кислоти. Яка сполука прореагувала неповністю? Скільки грамів її залишилося? Чи зміниться результат, якщо: а) розчин кислоти доливати швидко; б) у розчин кислоти доливати розчин карбонату? Відповідь обґрунтуйте.

1.25. Вуглекислий газ, що добули при повному термічному розкладанні 4,2 г магній карбонату, був поглинутий розчином, що містив 2,4 г натрій гідроксиду. Визначте солі — продукти перетворення та обчисліть їхні маси.

1.26. Після пропускання вуглекислого газу крізь 200 г розчину кальцій гідроксиду з масовою часткою 0,74 % виділилося 1,5 г осаду. Обчисліть об'єм пропущеного газу за нормальних умов.

1.27. При спалюванні 1 г суміші вуглецю та сірки утворилося 2,5 г суміші вуглекислого та сірчистого газів. Знайдіть маси речовин у вихідній суміші.

1.28. Після прожарювання 8 г суміші кальцій карбонату та барій карбонату утворився залишок оксидів масою 5 г. Якою була масова частка кальцій карбонату у вихідній суміші?

1.29. Після пропускання 5,6 л вуглекислого газу за нормальних умов крізь розчин калій гідроксиду утворилося 28,8 г суміші калій карбонату і калій гідрогенкарбонату. Обчисліть масу середньої солі в суміші продуктів реакції.

1.30. Скільки грамів натрій нітрату слід розчинити у 500 г води для приготування розчину, 1 г якого містив би 0,2 г цієї солі?

1.31. У якій масі води треба розчинити 5 г мідного купоросу $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, щоб 1 г приготовленого розчину містив 0,04 г безводної солі?

1.32. До 50 г розчину сульфату металічного елемента з масовою часткою солі 6,84% добавили надлишок барій хлориду. Утворилося 7 г осаду. Сульфат якого елемента використали у досліді?

1.33. Дайте визначення поняттю «моль». Яка маса 1 моль кисню, 0,4 моль кальцій хлориду, 0,1 моль Гідрогену, 5 моль сульфат-іонів?

1.34*. Яка кількість речовини міститься у 20 г купрум (II) оксиду, 32 г літій гідриду, 14 г силіцію, 0,9 г води?

1.35*. Де кількість речовини є найменшою: у 4,5 г берилію, 6 г вуглецю чи 8 г натрій гідриду?

1.36*. Яка кількість речовини Оксигену міститься в 1 моль нітратної кислоти, 1 моль кисню, 22,4 л вуглекислого газу (н. у.), 87 г хлор (I) оксиду?

1.37. Розчинність хлороводню при 0 °C становить приблизно 82 г на 100 г води. Яка кількість речовини води припадає на 1 моль хлороводню у цьому розчині?

1.38. При взаємодії 2 г суміші порошків заліза та магнію з надлишком соляної кислоти виділилося 0,05 моль водню. Визначте хімічний склад суміші у масових частках.

1.39. Крізь розчин, що містить 19,6 г ортофосфатної кислоти, за нормальних умов пропустили 7,84 л аміаку. Які речовини утворилися та яке їхнє молярне співвідношення?

1.40. Що таке стала Авогадро та яке її значення?

1.41. Чи може 1 моль речовини містити більше (менше), ніж $6,02 \cdot 10^{23}$ часточок (атомів, молекул, іонів)? Відповідь аргументуйте.

1.42*. Де міститься більше атомів: а) в 1 г вуглецю чи 1 г фосфору; б) в 15 г сірки чи 10 г кисню; в) в 16 г метану чи 16 г кисню?

1.43*. Де міститься більше молекул (атомів): а) в 1 г вуглекислого газу чи 1 г сірчистого газу; б) в 1 моль води чи 1 моль сірчаної кислоти?

1.44. Обчисліть масу в грамах: а) атома Цинку; б) молекули манган (VII) оксиду; в) катіона H^+; г) аніона PO_4^{3-}.

1.45*. Для якого елемента — Брому чи Кальцію — абсолютна маса атома більша та у скільки разів?

1.46. Обчисліть, скільки молекул міститься у краплі води об'ємом 0,02 мл.

1.47. Як обчислити число атомів металу в його зразку об'ємом 1 см^3? Задачу розв'яжіть у загальному вигляді.

1.48. Який об'єм припадає на атом вуглецю в кристалічній гратці алмазу, якщо густина алмазу дорівнює 3,51 г/см^3?

1.49. Густина кристалічного натрій хлориду дорівнює 2,165 г/см^3. Елементарна комірка кристалічної гратки солі є кубом з ребром 0,5633 нм та містить чотири катіони та чотири аніони. Визначте сталу Авогадро.

1.50. Які фізичні параметри використовують для характеристики стану газу?

1.51. Який газ називають ідеальним та чим відрізняється реальний газ від ідеального?

1.52. Що таке універсальна газова стала та який її фізичний зміст? Наведіть її чисельні значення, вказавши розмірності.

1.53. При 27 °С деяка кількість газу займає об'єм 1000 мл. Який об'єм займатиме газ при підвищенні температури на 100 °С; при зниженні її на 50 °С, якщо тиск газу підтримувати сталим?

1.54. Тиск газу в закритому балоні становить 400 кПа. Яку частину газу слід випустити з балона, щоб тиск газу зменшився до 150 кПа?

1.55. Які умови для газоподібного стану речовини називають нормальними?

1.56. Який об'єм займатиме кисень за нормальних умов, якщо при 20 °С та 110 кПа його об'єм становить 2,5 л?

1.57. Деякий об'єм газу взято за нормальних умов. При якій температурі тиск газу збільшиться вдвічі, якщо об'єм газу підтримувати постійним?

1.58. Балон наповнили газом за нормальних умов. Яка частина газу залишиться в балоні, якщо його відкрити та одночасно підвищити температуру на 100 °С?

1.59. В автомобільній шині об'ємом 0,1 м^3 міститься повітря під тиском 200 кПа. Який об'єм повітря вийде з шини після відкривання клапана? Вважати, що зовнішні умови відповідають нормальним.

1.60. Сформулюйте закон Авогадро та наслідки, що випливають з нього.

1.61. Що таке молярний об'єм та чому дорівнює молярний об'єм газу за нормальних умов?

1.62*. Меншим чи більшим за 22,4 л буде об'єм 1 моль газу за таких температури та тиску: а) 0 °С та 1000 кПа; б) 100 °С та 100 кПа; в) 1000 °С та 10 кПа; г) 100 К та 1000 кПа?

1.63*. Який об'єм за нормальних умов займають $1{,}2 \cdot 10^{24}$ молекул вуглекислого газу? Чи містить умова задачі зайві відомості?

1.64. Обчисліть маси 1 л водню та аміаку за нормальних умов.

1.65*. Під час згоряння 12 л водню, взятого за нормальних умов, у надлишку кисню виділилося 8,5 г води. Чи містив водень негорючі домішки?

1.66*. Скільки всього молекул міститься у суміші з 14 л азоту та 8,4 л кисню за нормальних умов?

1.67. Оцініть правильність такого твердження: будь-яка суміш газів об'ємом 22,4 л містить $6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул.

1.68*. За однакових умов змішали 5 л азоту та 1 л кисню. Скільки молекул азоту припадає на одну молекулу кисню?

1.69. Скільки років треба для того, щоб із посудини місткістю 1 мл, заповненої деяким газом за нормальних умов, випустити газ із швидкістю 10 молекул за секунду?

1.70. Об'ємна частка газу радону в повітрі становить $6 \cdot 10^{-18}$ %. На який об'єм повітря припадає один атом радону? Прийняти до уваги, що радон молекул не утворює.

1.71*. У двох однакових балонах містяться рівні маси водню та кисню за однакової температури. В якому балоні тиск більший та у скільки разів?

1.72*. Взято рівні маси сірчистого газу, силану SiH_4, диборану B_2H_6 та повітря за однакових умов. Яка речовина займає найбільший об'єм?

1.73. Змішали 8 г водню, 4 г метану та 24 г кисню. Визначте об'ємні частки газів у суміші.

1.74*. Змішали рівні маси водню та метану. Яке буде співвідношення об'ємів цих газів у суміші?

1.75. Обчисліть масу 1 л суміші, що містить однакові маси гелію (газ складається з атомів), водню та азоту за нормальних умов.

1.76. У посудину місткістю 1 л помістили 200 мл концентрованої соляної кислоти з масовою часткою хлороводню 36 % та густиною 1,18 г/см^3, добавили 13 г цинку і відразу герметично закрили. Визначте тиск газу у посудині після закінчення реакції і встановлення температури, яка була на початку досліду (20 °С).

1.77. Що таке парціальний тиск газу? Сформулюйте закон парціальних тисків.

1.78. Над водою при 27 °С та тиску 100 кПа зібрали 450 мл водню. Тиск водяної пари при цій температурі становить 3,56 кПа. Обчисліть об'єм, що займатиме добута порція водню за нормальних умов після його висушування.

1.79. У балоні місткістю 8 л змішали 3 л кисню, взятого при тиску 120 кПа, та 5 л азоту, взятого при тиску 150 кПа. Визначте парціальні тиски газів у балоні.

1.80. У балон місткістю 5 л помістили 2 моль азоту та 0,5 моль водню при 23 °С. Обчисліть загальний тиск у балоні та парціальні тиски газів.

1.81. Дві газові суміші (А та Б) розділені перегородкою. У суміші А газ 1 має парціальний тиск 80 кПа, а газ 2 — 120 кПа; у суміші Б газ 1 — 40 кПа, а газ 2 — 160 кПа. Що відбуватиметься при видаленні перегородки? Чому дорівнюватиме тиск суміші та парціальні тиски газів у ній, якщо: а) об'єми сумішей А та Б однакові; б) об'єм суміші Б вдвічі більший за об'єм суміші А?

1.82. У балоні місткістю 10 л знаходиться суміш азоту та кисню під тиском 1 МПа. Визначте тиск кисню до змішування, якщо об'єми газів становили по 5 л, а тиск азоту дорівнював 650 кПа.

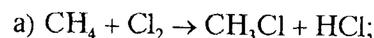
1.83. Який газ важчий — сухий чи вологий? Чи має значення те, про яку газоподібну речовину йдеться?

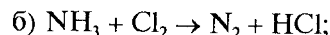
1.84. Маса 1 л сухого газу за нормальних умов дорівнює 2 г. Визначте масу 1 л вологого газу за цих самих умов. Тиск водяної пари при 0 °С становить 0,61 кПа.

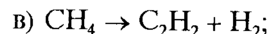
1.85. Маса деякого об'єму сухого вуглекислого газу за нормальних умов дорівнює 10 г. Обчисліть масу такого самого об'єму газу при 25 °С та 110 кПа після насичення його водяною парою, тиск якої при 25 °С дорівнює 3,17 кПа.

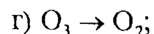
1.86*. При спалюванні аміаку у кисні в присутності платинового каталізатора утворюються нітроген (II) оксид і водяна пара. Яке співвідношення об'ємів газів — реагентів та продуктів реакції?

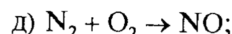
1.87. Сумарний об'єм газів збільшуватиметься, зменшуватиметься чи залишатиметься постійним при таких перетвореннях:

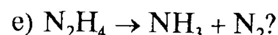

а) $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$;


б) $NH_3 + Cl_2 \rightarrow N_2 + HCl$;


в) $CH_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$;


г) $O_3 \rightarrow O_2$;


д) $N_2 + O_2 \rightarrow NO$;


е) $N_2H_4 \rightarrow NH_3 + N_2$?

1.88*. У надлишку кисню спалили 0,4 л водню. Обчисліть зменшення об'єму суміші водню та кисню після реакції та охолодження до початкової (кімнатної) температури.

1.89*. При спалюванні водню в надлишку кисню об'єм газової суміші після охолодження до початкової температури (150 °С) зменшився на 15 мл. Який був об'єм водню?

1.90. При спалюванні 20 л суміші метану та етану добуто 25 л вуглекислого газу. Знайдіть склад суміші в об'ємних частках.

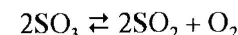
1.91. До 5 л нітроген (II) оксиду добавили 5 л повітря. Визначте склад суміші після реакції в об'ємних частках та її об'єм, прийнявши, що 1/5 об'єму повітря припадає на кисень, а 4/5 — на азот.

1.92*. Об'єм озонованого кисню внаслідок повного розкладання озону збільшився на 4,8 %. Яка об'ємна частка озону міститься в озонованому кисні?

1.93. Визначте об'єм озонованого кисню з масовою часткою озону 4 %, що необхідний для спалювання 10 л водню.

1.94. Який об'єм повітря (н.у.) з об'ємною часткою кисню 21 % буде витрачено на спалювання 1 кг твердого палива, що містить 8 % за масою неорганічної (негорючої) частини та 92% органічної частини, в якій на Карбон і Оксиген припадає відповідно 90 та 4 %, а на Гідроген, Сульфур і Нітроген — по 2 %?

1.95. Під час встановлення рівноваги


$$2SO_3 \rightleftarrows 2SO_2 + O_2$$

об'ємні частки газів SO_3, SO_2 та O_2 становили відповідно 40, 30 та 30 %. Після зміни температури (тиск підтримували постійним) встановилася нова рівновага, і об'ємна частка SO_3 збільшилася до 50 %. Визначте об'ємні частки SO_2 та O_2 у новій рівноважній суміші.

1.96. Який об'єм озонованого кисню з об'ємною часткою озону 10 % витрачається на спалювання 1 л водню?

1.97. Що таке хімічний еквівалент та молярна маса еквівалента речовини? Сталими чи змінними є ці характеристики для конкретної речовини? Відповідь обгрунтуйте, наведіть приклади.

1.98. Масова частка кисню в одному з оксидів плюмбуму становить 7,18 %. Обчисліть молярну масу еквівалента металу.

1.99. Метал масою 1 г реагує з 1,78 г сірки. Обчисліть молярну масу еквівалента металу, якщо молярна маса еквівалента сірки дорівнює 16 г/моль.

1.100. Та сама маса металу реагує з 0,4 г кисню або з 6,346 г галогену. Визначте молярну масу еквівалента галогену.

1.101. Із кислоти 3,2 г кальцію витісняють стільки само водню, скільки 5,23 г іншого двовалентного металу. Обчисліть молярну масу еквівалента металу та назвіть його.

1.102. Обчисліть молярну масу еквівалента металу, якщо його зразок масою 2,74 г витісняє з кислоти 1 л водню при 18 °С та тиску 101,3 кПа.

1.103. Визначте молярну масу еквівалента мангану в реакції з киснем, якщо утворюється: а) MnO_2; б) Mn_3O_4.

1.104. Як можна визначити молярні маси еквівалентів хімічних сполук: оксиду, основи, кислоти, солі? Наведіть приклади.

1.105. Обчисліть двома способами молярні маси еквівалентів B_2O_3, K_3PO_4, $Ba(OH)_2$, $HClO_4$. Яким перетворенням кожної речовини відповідають добуті значення молярних мас еквівалентів?

1.106. Обчисліть молярні маси еквівалентів перелічених нижче сполук, виходячи з їхніх молярних мас: $H_4P_2O_7$, $Al_2(SO_4)_3$, $NaHCO_3$, $[Fe(OH)_2]_2SO_4$. Для кожного випадку наведіть приклад хімічної реакції, якій відповідає знайдене значення молярної маси еквівалента.

1.107. Чому дорівнює молярна маса еквівалента води при її взаємодії: а) з натрій оксидом; б) з натрієм?

1.108. Визначте молярну масу еквівалента основи, якщо на нейтралізацію зразка сполуки масою 3 г витрачено 4,52 г HCl.

1.109. Під час взаємодії 5,2 г гідроксиду металічного елемента із сірчаною кислотою утворилося 11,4 г сульфату. Обчисліть молярну масу еквівалента елемента.

1.110. Нагріванням 2,72 г хлориду металічного елемента з концентрованою сірчаною кислотою добуто 3,22 г сульфату. Яку сіль було використано для проведення реакції?

1.111. Визначте молярну масу еквівалента металічного елемента, якщо з його карбонату масою 2,5 г при реакції з азотною кислотою утворилося 4,1 г нітрату.

1.112. Під час прожарювання 1 г оксиду металічного елемента в струмені водню виділилося 0,284 г води. Визначте молярні маси еквівалентів елемента і його оксиду.

1.113. У розчин, що містить 2,24 г металічного елемента у складі сульфату, занурили цинкову пластинку. Після повного виділення металу на пластинці її маса збільшилася на 0,94 г. Обчисліть молярну масу еквівалента елемента.

1.114. Чому дорівнює молярна маса еквівалента іона (катіона, аніона)? Наведіть приклади.

1.115. Для яких випадків справедливе твердження «молярна маса еквівалента електроліта дорівнює сумі молярних мас еквівалентів складових іонів», а для яких — ні? Наведіть приклади.

1.116. Як визначити молярну масу еквівалента речовини, що бере участь в окисно-відновній реакції?

1.117. Чому дорівнює молярна маса еквівалента ферум (II) хлориду, якщо сполука реагує: а) з хлором; б) із плюмбум нітратом; в) з надлишком (нестачею) натрій гідроксиду?

1.118. Чи однакові значення молярної маси еквівалента: а) сірчистого газу в реакціях з сірководнем і киснем; б) хлору в реакціях із бромоводнем та залізом; в) заліза в реакціях із соляною та азотною кислотами?

1.119. Чим відрізняються відносна молекулярна та молярна маси?

1.120. Що таке формульна маса та формульна одиниця? Для заміни яких понять та в яких випадках вони вживаються? Чим викликана необхідність такої заміни?

1.121. Обчисліть молярну масу речовини, якщо маса її молекули дорівнює $2 \cdot 10^{-22}$ г.

1.122. Перелічіть методи визначення відносних молекулярних мас газоподібних речовин, вказавши, в яких випадках застосовується кожний метод.

1.123. Газ об'ємом 2 л за нормальних умов має масу 6,34 г. Визначте молярну масу газу.

1.124. Газ масою 0,865 г при 42 °С та 102,9 кПа займає об'єм 688 мл. Яка молярна маса газу?

1.125. У чому відмінність між абсолютною та відносною густиною газу? Чи можна, знаючи одну з величин, розрахувати іншу? Якщо так, то яким чином?

1.126. Густина газу за нормальних умов дорівнює 1,52 г/л. Обчисліть молярну масу газу.

1.127*. Відносна густина етану за воднем дорівнює 15. Визначте молярну масу етану.

1.128. Відносна густина газу за воднем дорівнює 8,5. У скільки разів цей газ важчий (чи легший) за повітря?

1.129*. Легша чи важча за повітря суміш рівних об'ємів газів: а) метану і вуглекислого газу; б) вуглекислого і сірчистого газів? Чи є зайвими дані про кількісний склад кожної газової суміші?

1.130. Для дихання водолази використовують так зване гелієве повітря — суміш гелію і кисню. Визначте об'ємні частки газів у цій суміші, якщо відносна густина її за воднем дорівнює 4,8, а гелій складається з атомів, а не з молекул.

1.131. Із яких часточок складається пара ртуті, якщо її густина за повітрям становить 6,92?

1.132*. Густина газу, що є сполукою Нітрогену з Оксигеном, дорівнює густині вуглекислого газу. Яка формула газу?

1.133*. Назвіть формулу газу, якщо він є: а) сполукою Сульфуру і важчий за водень у 17 разів; б) сполукою Нітрогену і вдвічі легший за сірководень.

1.134. Виведіть формулу Менделеєва— Клапейрона, виходячи з математичного виразу об'єднаного закону газового стану.

1.135. У балоні місткістю 50 л знаходиться азот під тиском 10 МПа при температурі 20 °С. Обчисліть масу газу.

1.136. Водень у кількості речовини 10 моль зібрано у балоні місткістю 20 л при 23 °С. Визначте тиск газу в балоні.

1.137. Обчисліть об'єми газів при 20 °С та 700 кПа: а) 1 кг водню; б) 2,5 кг сульфур (IV) оксиду.

1.138. Знайдіть середню молярну масу повітря, припустивши, що до його складу входять лише три гази: азот (об'ємна частка — 78 %), кисень (21 %) та аргон, і врахувавши, що останній газ складається з атомів.

1.139. Середня молярна маса азотоводневої суміші дорівнює 24 г/моль. Знайдіть об'ємні частки газів у суміші.

1.140. Змішали однакові маси кисню та вуглекислого газу. Яка відносна густина за воднем добутої суміші?

1.141. Маса 3,28 л суміші карбон (II) оксиду і метану при 27 °С та тиску 380 кПа дорівнює 10,4 г. Який об'єм повітря необхідний для спалювання цієї суміші?

1.142. Відносна густина за повітрям суміші водню, метану та карбон (II) оксиду становить 0,538. Для повного згоряння цієї суміші витрачається кисень, об'єм якого в 1,4 раза перевищує об'єм суміші. Знайдіть об'ємні частки газів у суміші.

1.143. Відносна густина за воднем газової суміші, добутої внаслідок неповного термічного розкладання сульфур (VI) оксиду, становить 36. Визначте ступінь термічного розкладання сполуки.

1.144. Що таке ізотопи? Чи можна, виходячи зі значення відносної атомної маси елемента, передбачити існування для нього кількох ізотопів? Відповідь обґрунтуйте.

1.145. Природний Магній складається з трьох ізотопів: ^{24}Mg, ^{25}Mg, ^{26}Mg. Їхні атомні частки відповідно становлять 78,6; 10,1 та 11,3 %. Обчисліть відносну атомну масу елемента.

1.146. Знаючи, що природний Купрум має два ізотопи – ^{63}Cu та ^{65}Cu, знайдіть вміст в елементі легкого ізотопу (в атомних частках). Використайте значення відносної атомної маси елемента з точністю до 0,01.

1.147. Природний Хлор складається з двох ізотопів. Атомна частка одного з них (^{35}Cl) становить 75,4 %. Виходячи з відносної атомної маси Хлору (35,453), знайдіть інший ізотоп елемента.

1.148. У природі існує два ізотопи Гідрогену: протій («звичайний» Гідроген) та дейтерій. Користуючись точним значенням відносної атомної маси Гідрогену, визначте вміст дейтерію у чистій воді (у масових частках). Припустіть, що у воді є лише ізотоп Оксигену ^{16}O.

1.149. Природні Хром і Оксиген мають по три ізотопи: ^{50}Cr, ^{52}Cr, ^{54}Cr та ^{16}O, ^{17}O, ^{18}O. Скільки видів молекул міститься у хром (VI) оксиді?

1.150. Скільки різних за масою молекул силіцій (IV) хлориду можуть утворювати елементи, якщо для них існують ізотопи: ^{28}Si, ^{29}Si, ^{30}Si, ^{35}Cl, ^{37}Cl?

1.151. Відносна молекулярна маса оксиду чотиривалентного елемента відноситься до відносної молекулярної маси хлориду цього самого елемента як 2 : 7. Визначте відносну атомну масу елемента та назвіть його.

1.152. При термічному розкладанні 6,8 г нітрату металічного елемента утворилося 5,52 г нітриту. Знайдіть відносну атомну масу елемента.

1.153. При взаємодії оксиду E_2O_7 з водою утворюється кислота, що має молярну масу 120 г/моль. Визначте відносну атомну масу елемента.

1.154. Обчисліть відносну атомну масу тривалентного елемента, якщо при реакції відповідної простої речовини масою 0,93 г з надлишком хлору утворюється 2,7 г хлориду.

1.155. Чи для всіх елементів можна визначити відносні атомні маси за методом Дюлонга—Пті?

1.156. Оцініть точність визначення відносних атомних мас за питомою теплоємністю простих речовин. Які додаткові дані ще треба мати, щоб дістати точні значення відносних атомних мас?

1.157. Обчисліть відносну атомну масу Вольфраму, виходячи з молярної маси еквівалента Вольфраму (30,65 г/моль) та питомої теплоємності металу (0,132 Дж/(г · К).

1.158. При окисненні 1,51 г металу утворилося 1,88 г оксиду. Питома теплоємність металу дорівнює 0,388 Дж/(г · К). Яка відносна атомна маса металічного елемента?

1.159. Масова частка Хлору в хлориді металічного елемента становить 38,71 %. Питома теплоємність металу дорівнює 0,231 Дж/(г · К). Визначте відносну атомну масу елемента.

1.160. На відновлення 1,07 г оксиду металічного елемента витратили 0,01 моль алюмінію. Яке ймовірне значення питомої теплоємності металу?

1.161. Який метал — свинець чи цинк — має більшу питому теплоємність? Відповідь підтвердіть розрахунками.

1.162. «Розчиненням» 1,18 г металу в сірчаній кислоті добуто 3,1 г сульфату. Питома теплоємність металу дорівнює 0,421 Дж/(г · К). Обчисліть точне значення відносної атомної маси металічного елемента.

1.163. Що таке хімічна формула? Яка інформація про речовину в ній закладена? Які є типи хімічних формул?

1.164. Формула фтороапатиту — $Ca_5(PO_4)_3F$. Запишіть склад мінералу через комбінацію двох простих солей.

1.165. Формули тальку та нефеліну, що наведені у геологічних довідниках, — $Mg_3H_2Si_4O_{12}$ та $Na_2Al_2Si_2O_8$. Напишіть кілька варіантів складу цих мінералів у вигляді комбінації оксидів та простих солей.

1.166. Зразок оксиду феруму за результатами хімічного аналізу має склад $Fe_{0,95}O$. Подайте інтерпретацію цієї формули та визначте співвідношення різних за ступенями окиснення атомів Феруму.

1.167. Обчисліть масові частки елементів у натрій тетрабораті $Na_2B_4O_7$.

1.168*. У якій з природних сполук Феруму масова частка цього елемента більша: Fe_2O_3 чи Fe_3O_4?

1.169*. Якого елемента найбільше, а якого найменше за масою у кожній із таких сполук: NOF; K_2SO_4; $CO(NH_2)_2$; K_2HgI_4?

1.170*. Після хімічного аналізу встановлено, що у зразку кальцій карбонату масова частка Кальцію становить 38 %. Чи є речовина чистою хімічною сполукою? Відповідь поясніть.

1.171. Визначте вміст (у масових частках) алюміній оксиду та силіцій (IV) оксиду в ортоклазі $KAlSi_3O_8$.

1.172*. У сполуці Силіцію з Гідрогеном на одну масову частину Гідрогену припадає сім масових частин Силіцію. Яка формула сполуки?

1.173. Масові частки Натрію, Фосфору та Оксигену в деякій солі дорівнюють відповідно 34,6; 23,3 та 42,1 %. Визначте формулу солі.

1.174. Виведіть формулу сполуки, що містить Калій (масова частка — 44,87 %), Сульфур (18,40 %) та Оксиген.

1.175. Співвідношення мас Феруму та Оксигену в деякій двохелементній (бінарній) сполуці дорівнює 21 : 8. Яка формула сполуки?

1.176. У натрієвій солі оксигеновмісної кислоти Хлору на останній припадає рівно третина маси. Визначте формулу солі.

1.177. Магній силікат містить 60 % силіцій (IV) оксиду за масою. Визначте формулу силікату.

1.178. Яка формула кристалогідрату натрій гідрогенфосфату, якщо молярна маса сполуки дорівнює 358 г/моль?

1.179. При нагріванні 1,61 г кристалогідрату натрій сульфіту утворилося 0,805 г безводної солі. Визначте формулу кристалогідрату.

1.180. Після «розчинення» 10 г барій карбонату у соляній кислоті і випарювання одержаного розчину досуха добуто 12,4 г кристалогідрату солі. Яка формула кристалогідрату?

1.181. Кристалогідрат солі містить (за масою) 18,56 % Натрію, 25,80 % Сульфуру, 51,60 % Оксигену і 4,04 % Гідрогену. Визначте формулу сполуки.

1.182. Подвійна сіль, що містить лише однозарядні катіони і є чотириводним гідрогенфосфатом, містить (за масою) 6,22 % Гідрогену та 61,24 % Оксигену. Визначте формулу солі.

1.183. Яка формула сполуки, що містить невідомий елемент, Гідроген, Сульфур і Оксиген у масовому співвідношенні 10 : 1 : 8 : 24?

1.184. Визначте формулу сполуки, що містить невідомий елемент, Гідроген, Нітроген і Оксиген у масовому співвідношенні 12 : 5 : 14 : 48.

1.185. Мінерал вантгоффіт є подвійним натрій-магній сульфатом і містить (за масою) 4,4 % Магнію. Визначте формулу мінералу.

1.186. Масові частки Силіцію та Оксигену в берилі дорівнюють відповідно 31,28 та 53,63 %. Крім цих елементів мінерал містить ще два — Алюміній та Берилій. Знайдіть формулу мінералу.

1.187. На нейтралізацію 2,9 г кислоти, утвореної елементом VI групи періодичної системи, витрачено 1,6 г натрій гідроксиду. Визначте формулу кислоти.

1.188. Під час прожарювання 3,31 г нітрату двовалентного елемента виділилося 0,56 л суміші нітроген (IV) оксиду та кисню за нормальних умов. Нітрат якого елемента брали для досліду?

1.189. Після вибуху суміші, що складалася з одного об'єму невідомого газу та двох об'ємів кисню, утворилося два об'єми вуглекислого газу та один об'єм азоту. Визначте формулу газу.

1.190. У чому відмінність між найпростішою та істинною формулами? Які дані треба мати для знаходження істинної формули речовини?

1.191. Виведіть найпростішу формулу сполуки, в якій на одну масову частину Гідрогену припадає шість масових частин Карбону та вісім масових частин Оксигену.

1.192. За повного згоряння 1,33 г сполуки добуто 0,77 г вуглекислого газу та 2,24 г сірчистого газу. Визначте найпростішу формулу сполуки.

1.193. Під час спалювання вуглеводню у надлишку кисню утворилася втричі більша (ніж вуглеводню) маса вуглекислого газу. Визначте найпростішу формулу вуглеводню.

1.194. Яка істинна формула оксиду фосфору, якщо його молярна маса дорівнює 284 г/моль, а масова частка Фосфору становить 43,6 %?

1.195. Сполука, відносна густина якої в газоподібному стані за воднем дорівнює 21, містить Карбон (масова частка — 85,7 %) та Гідроген. Визначте істинну формулу сполуки.

1.196. Сполука Бору з Гідрогеном містить (за масою) 21,9 % Гідрогену. Зразок її масою 2 г при тиску 98,5 кПа та температурі 25 °С займає об'єм 1,814 л. Визначте істинну формулу сполуки.

1.197. За повного згоряння 4,0 г органічної сполуки утворилося 5,5 г вуглекислого газу та 4,5 г води. Пара цієї сполуки в 1,1 раза важча за повітря. Яка істинна формула сполуки?

1.198. Що таке структурна (графічна) формула? Чи для всіх речовин доцільно складати такі формули? В яких випадках структурні формули не відображають дійсної будови речовини? Відповідь обґрунтуйте.

1.199. Проаналізуйте можливість використання структурних формул для описання будови таких сполук: 1) ортофосфатної кислоти; 2) кальцій дигідрогенортофосфату; 3) калій гексафтороалюмінату; 4) алюміній сульфату; 5) йод гептафториду. Складіть емпіричні формули другої, третьої та п'ятої сполук.

1.200. Складіть структурні формули сполук $COCl_2$, H_3BO_3, $H_4P_2O_7$, H_2O_2, I_2O_5, $CS(NH_2)_2$.

Глава 2

НАЙВАЖЛИВІШІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Неорганічні сполуки можна класифікувати за складом і за властивостями. Спосіб класифікації за складом передбачає поділ сполук на двохелементні (бінарні) та багатоелементні. Оксиди, галогеніди, наприклад, є бінарними сполуками.

Важливе значення для хімії має класифікація неорганічних сполук за властивостями (функціональними ознаками). Якщо при класифікації виходити з кислотно-осно́вної природи речовин, то можна виділити групи сполук кислотного, осно́вного та амфотерного характеру. До першої з них, наприклад, належать кислотні оксиди, кислоти, чимало галогенідів неметалічних елементів. Серед речовин, що беруть участь в окисно-відновних реакціях, виділяють окисники та відновники.

У розділі висвітлено так звані найважливіші класи неорганічних сполук: оксиди, основи, амфотерні гідроксиди,

кислоти, солі. Ці класи сполук виділяють, одночасно враховуючи їхній склад і властивості, отже назвати класифікацією такий поділ сполук не можна. Часто основи, амфотерні гідроксиди та оксигеновмісні кислоти через подібність їхнього складу, який можна подати загальною формулою $EO_x(OH)_y$, об'єднують у клас гідроксидів.

Оксиди — бінарні сполуки елементів з Оксигеном, в яких він має ступінь окиснення – 2. З цього визначення випливає, що група сполук, яка об'єднує гідроген пероксид і його похідні, до оксидів не належить.

За хімічними властивостями оксиди поділяють на *солетвірні* та *несолетвірні*. Останніх небагато (CO, NO, N_2O та ін.). Ці оксиди не здатні за звичайних умов реагувати з основами, кислотами, іншими оксидами з утворенням солей. Однак карбон (II) оксид при нагріванні і тиску взаємодіє з натрій гідроксидом з утворенням солі мурашиної кислоти — натрій форміату.

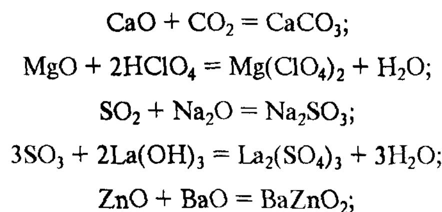
Солетвірні оксиди, в свою чергу, поділяють на *осно́вні* (реагують з кислотами, утворюючи солі, і не реагують з основами), *кислотні* (реагують з основами, утворюючи солі, і не реагують з кислотами) та *амфотерні* (реагують і з основами, і з кислотами). Отже, амфотерні оксиди залежно від властивостей реагента-партнера можуть виявляти як осно́вні, так і кислотні властивості.

До осно́вних оксидів належать оксиди металічних елементів (надалі для спрощення останні називатимемо металами), як правило, одно- та двовалентних (Na_2O, Cu_2O, MgO, FeO, MnO, Bi_2O_3 та ін.), до амфотерних — оксиди лише металів, найчастіше тривалентних, рідше — дво- та багатовалентних (ZnO, PbO, Al_2O_3, Cr_2O_3, Sb_2O_3, TiO_2, V_2O_5 та ін.). Кислотними є оксиди неметалічних елементів (неметалів), крім окремих, несолетвірних, а також оксиди металів, в яких останні виявляють високу валентність. Кислотними оксидами є Cl_2O, B_2O_3, CO_2, P_2O_5, Sb_2O_5, CrO_3, Cl_2O_7, Mn_2O_7, XeO_4 та ін.

Отже, для оксидів металів спостерігається така закономірність: чим вища валентність елемента, тим більш імовірним є виявлення його оксидом кислотних властивостей, і навпаки, чим нижча валентність, тим швидше слід чекати від оксиду осно́вних властивостей. При проміжних значеннях валентності металів відповідні оксиди часто виявляють і ті, й інші властивості, тобто є амфотерними.

Існує також зв'язок між розміщенням елементів у періодичній системі та властивостями їх оксидів. Він найяскравіше виявляється для вищих оксидів. Металічний характер елементів, ступінь іонності зв'язку елемент — Оксиген, а отже й осно́вні властивості оксидів зростають у періодичній системі справа наліво та зверху вниз. У протилежних напрямах посилюється неметалічний характер елементів, збільшується ступінь ковалентності зв'язку елемент—Оксиген та сильніше виявляються кислотні властивості оксидів.

Як уже зазначалося, оксиди вступають у реакції зі сполуками, що відрізняються від них за кислотно-основною природою, утворюючи солі:



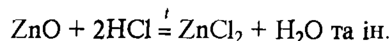
$$CaO + CO_2 = CaCO_3;$$

$$MgO + 2HClO_4 = Mg(ClO_4)_2 + H_2O;$$

$$SO_2 + Na_2O = Na_2SO_3;$$

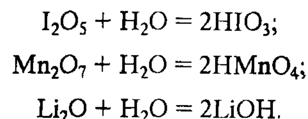
$$3SO_3 + 2La(OH)_3 = La_2(SO_4)_3 + 3H_2O;$$

$$ZnO + BaO = BaZnO_2;$$



$$ZnO + 2HCl \overset{t}{=} ZnCl_2 + H_2O \text{ та ін.}$$

Більшість кислотних та деякі осно́вні оксиди (оксиди лужних та лужноземельних елементів) реагують з водою з утворенням гідроксидів — оксигеновмісних кислот чи основ відповідно:

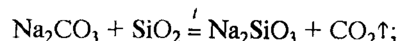


$$I_2O_5 + H_2O = 2HIO_3;$$

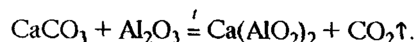
$$Mn_2O_7 + H_2O = 2HMnO_4;$$

$$Li_2O + H_2O = 2LiOH.$$

Амфотерні та нелеткі кислотні оксиди можуть реагувати при нагріванні з солями, утвореними леткими кислотними оксидами, «витісняючи» останні:



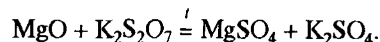
$$Na_2CO_3 + SiO_2 \overset{t}{=} Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow;$$



$$CaCO_3 + Al_2O_3 \overset{t}{=} Ca(AlO_2)_2 + CO_2\uparrow.$$

Відомі й деякі інші реакції за участю оксидів. Наприклад, осно́вні та амфотерні оксиди реагують з кислими солями чи солями ізополікислот (такі перетворення можна розглядати як кислотно-осно́вні):

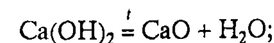
$$Fe_2O_3 + 6NaHSO_4 \overset{t}{=} Fe_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O;$$



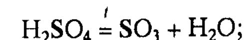
$$MgO + K_2S_2O_7 \overset{t}{=} MgSO_4 + K_2SO_4.$$

Оксиди можна добути термічним розкладанням гідроксидів (основ*, кислот, амфотерних гідроксидів), солей, утворених леткими кислотними оксидами, реакціями простих речовин, а також деяких безоксигенових сполук елементів (наприклад, сульфідів, гідридів) з киснем, іншими методами:

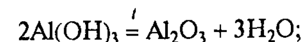
* Гідроксиди лужних елементів та багато їхніх солей є термічно стійкими (окремі солі якщо і розкладаються при нагріванні, то оксиди при цьому не утворюються, наприклад $2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$; $4Na_2SO_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S$).



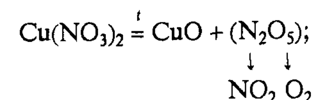
$$Ca(OH)_2 \overset{t}{=} CaO + H_2O;$$



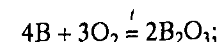
$$H_2SO_4 \overset{t}{=} SO_3 + H_2O;$$



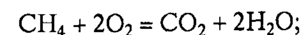
$$2Al(OH)_3 \overset{t}{=} Al_2O_3 + 3H_2O;$$



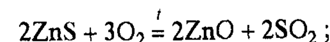
$$Cu(NO_3)_2 \overset{t}{=} CuO + (N_2O_5); \quad N_2O_5 \to NO_2 + O_2$$



$$4B + 3O_2 \overset{t}{=} 2B_2O_3;$$



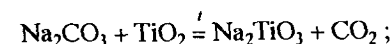
$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O;$$



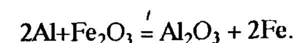
$$2ZnS + 3O_2 \overset{t}{=} 2ZnO + 2SO_2 ;$$

$$2HNO_3(\text{конц.}) + P_2O_5 = 2HPO_3 + N_2O_5 ;$$

$$4CrO_3 \overset{t}{=} 2Cr_2O_3 + 3O_2 ;$$



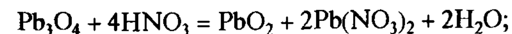
$$Na_2CO_3 + TiO_2 \overset{t}{=} Na_2TiO_3 + CO_2 ;$$



$$2Al + Fe_2O_3 \overset{t}{=} Al_2O_3 + 2Fe.$$

Існують так звані складні (інші терміни: подвійні, змішані) оксиди. До складу кожної з цих сполук входить елемент з різною валентністю, наприклад: Fe_3O_4, або $FeO \cdot Fe_2O_3$; Pb_3O_4, або $2PbO \cdot PbO_2$; SbO_2, або $Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5$. Перетворення цих сполук у багатьох реакціях подібне до такого для суміші відповідних простих оксидів, причому ступені окиснення елемента не змінюються:

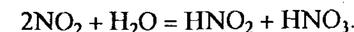
$$Fe_3O_4 + 8HCl = FeCl_2 + 2FeCl_3 + 4H_2O;$$



$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O;$$

$$2SbO_2 + 2NaOH = NaSbO_2 + NaSbO_3 + H_2O.$$

Аналогічно поводять себе деякі прості оксиди неметалів, такі як NO_2, ClO_2 (реакції за їх участю є окисно-відновними):

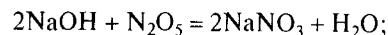


$$2NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3.$$

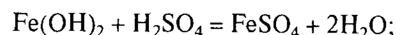
Основами називаються гідрати осно́вних оксидів. Залежно від числа гідроксогруп у формульній одиниці основи поділяють на *однокислотні* (наприклад, NaOH), ***двокислотні***

$[Fe(OH)_2]$, *трикислотні* $[Bi(OH)_3]$ та ін., а за здатністю до електролітичної дисоціації — на *сильні основи*, або *луги* (такими є гідроксиди лужних та лужноземельних елементів), і *слабкі основи*.

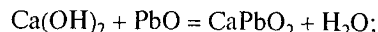
Характерна властивість основ — здатність до взаємодії з речовинами кислотної й амфотерної природи з утворенням солей:



$$2NaOH + N_2O_5 = 2NaNO_3 + H_2O;$$

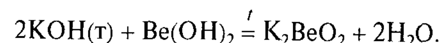


$$Fe(OH)_2 + H_2SO_4 = FeSO_4 + 2H_2O;$$



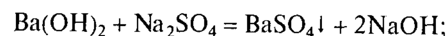
$$Ca(OH)_2 + PbO = CaPbO_2 + H_2O;$$

$$2KOH(\text{розчин}) + Be(OH)_2 = K_2Be(OH)_4;$$



$$2KOH(\text{т}) + Be(OH)_2 \stackrel{t}{=} K_2BeO_2 + 2H_2O.$$

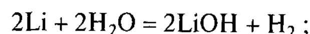
Луги в багатьох випадках вступають у реакції обміну з солями у розчинах:



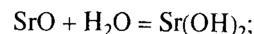
$$Ba(OH)_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaOH;$$

$$3KOH + LaCl_3 = La(OH)_3\downarrow + 3KCl.$$

Розчинні основи можна добувати кількома способами: взаємодією металу чи оксиду з водою:

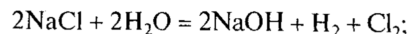


$$2Li + 2H_2O = 2LiOH + H_2;$$



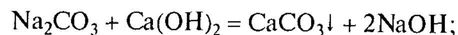
$$SrO + H_2O = Sr(OH)_2;$$

електролізом водних розчинів солей ряду безоксигенових кислот:



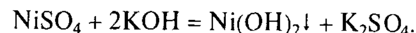
$$2NaCl + 2H_2O = 2NaOH + H_2 + Cl_2;$$

взаємодією розчину солі з іншою розчинною основою (за умови, що сіль — продукт реакції — є важкорозчинною):



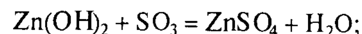
$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + 2NaOH;$$

а нерозчинні основи — лише останнім способом:

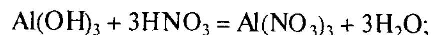


$$NiSO_4 + 2KOH = Ni(OH)_2\downarrow + K_2SO_4.$$

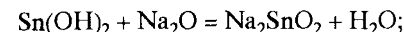
Амфотерні гідроксиди — це гідрати амфотерних оксидів. Вони здатні реагувати з речовинами як оснóвної, так і кислотної природи з утворенням солей:



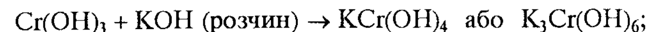
$$Zn(OH)_2 + SO_3 = ZnSO_4 + H_2O;$$



$$Al(OH)_3 + 3HNO_3 = Al(NO_3)_3 + 3H_2O;$$



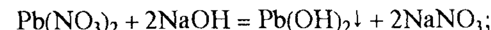
$$Sn(OH)_2 + Na_2O = Na_2SnO_2 + H_2O;$$



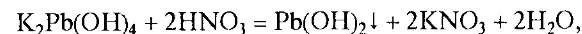
$$Cr(OH)_3 + KOH\ (\text{розчин}) \rightarrow KCr(OH)_4 \text{ або } K_3Cr(OH)_6;$$

$$Cr(OH)_3 + KOH\ (\text{т}) \xrightarrow{t} KCrO_2 \ (\text{або } K_3CrO_3) + H_2O.$$

Амфотерні гідроксиди добувають взаємодією відповідних солей з лугами або кислотами:

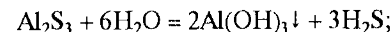


$$Pb(NO_3)_2 + 2NaOH = Pb(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3;$$

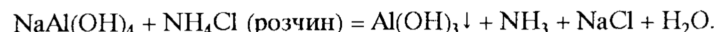


$$K_2Pb(OH)_4 + 2HNO_3 = Pb(OH)_2\downarrow + 2KNO_3 + 2H_2O,$$

а також, у деяких випадках, за допомогою реакцій гідролізу:



$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S;$$



$$NaAl(OH)_4 + NH_4Cl\ (\text{розчин}) = Al(OH)_3\downarrow + NH_3 + NaCl + H_2O.$$

Кислоти — сполуки, що дисоціюють у водному розчині з утворенням катіонів лише одного типу — іонів H^+.

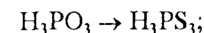
Число атомів Гідрогену в молекулі кислоти, здатних заміщуватися на атоми металу, визначає ***основність*** кислоти. Наприклад, одноосновними кислотами є HCl, HNO_3, двохосновними — H_2SO_4, H_2CO_3, трьохосновною — H_3PO_4, чотирьохосновною — H_4SiO_4.

Існує кілька способів класифікації кислот за складом. Так, кислоти поділяють на *оксигеновмісні* (гідрати кислотних оксидів — $HClO$, HNO_2, H_3BO_3 та ін.) та *безоксигенові* (HCl, H_2S, HCN та ін.). Крім того, розрізняють *прості кислоти* (містять у молекулі один атом кислотоутворюючого елемента) та *полікислоти* (містять у молекулі кілька таких атомів). Останні, в свою чергу, поділяють на *ізополікислоти* (кислотоутворюючі атоми однакові) та *гетерополікислоти* (кислотоутворюючі атоми різні). Наприклад, $H_2S_2^{+4}O_5$; $H_2Cr_2^{+6}O_7$; $H_5P_3^{+5}O_{10}$ — ізополікислоти; $HB^{+3}F_4^{-1}$; $H_2C^{+4}S_3^{-2}$; $H_2S^{+6}S^{-2}O_3$, або $H_2S_2O_3$; $H_3[P^{+5}(Mo_3^{+6}O_{10})_4]$ — гетерополікислоти.

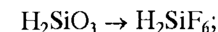
Формули більшості ізополікислот можна вивести, заміняючи атоми Оксигену в молекулі простої кислоти на двовалентні залишки цієї самої кислоти, а гетерополікислот — заміною на залишки інших кислот:

$$H_2CrO_4 \rightarrow H_2CrO_3CrO_4, \text{ або } H_2Cr_2O_7;$$

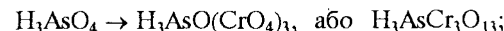
$$H_3PO_4 \rightarrow H_3PO_2(HPO_4)_2, \text{ або } H_5P_3O_{10};$$



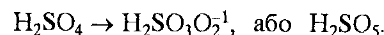
$$H_3PO_3 \rightarrow H_3PS_3;$$



$$H_2SiO_3 \rightarrow H_2SiF_6;$$

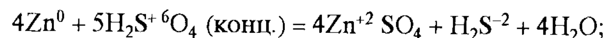


$$H_3AsO_4 \rightarrow H_3AsO(CrO_4)_3, \text{ або } H_3AsCr_3O_{13};$$

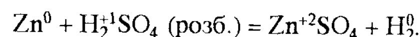


$$H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_3O_2^{-1}, \text{ або } H_2SO_5.$$

Залежно від особливостей хімічної поведінки в окисно-відновних реакціях виділяють групу *кислот-окисників* (HNO_3, оксигеновмісні кислоти галогенів, концентрована H_2SO_4 та ін.) і групу *кислот-неокисників* (майже всі безоксигенові кислоти, H_3PO_4, H_2CO_3, розбавлена H_2SO_4, CH_3COOH та ін.). Кислотоутворюючі елементи в кислотах першої групи виявляють окиснювальні властивості на відміну від кислот другої групи, де окисниками можуть бути лише атоми Гідрогену:

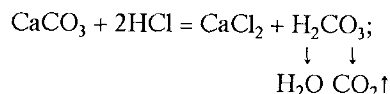


$$4Zn^0 + 5H_2S^{+6}O_4 \text{ (конц.)} = 4Zn^{+2}SO_4 + H_2S^{-2} + 4H_2O;$$



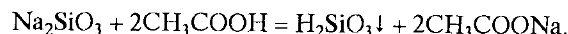
$$Zn^0 + H_2^{+1}SO_4 \text{ (розб.)} = Zn^{+2}SO_4 + H_2^0.$$

Для кислот характерні реакції з основами (оснóвними оксидами) та амфотерними гідроксидами (амфотерними оксидами), продуктами яких є солі. Крім того, кислоти в багатьох випадках реагують із солями. Наприклад:



$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2CO_3; \quad H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow$$

$$2KNO_3 \text{ (т)} + H_2SO_4 \text{ (конц.)} \overset{t}{=} K_2SO_4 + 2HNO_3\uparrow;$$

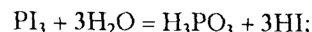


$$Na_2SiO_3 + 2CH_3COOH = H_2SiO_3\downarrow + 2CH_3COONa.$$

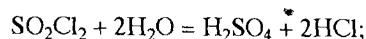
Наведені реакції ілюструють найбільш загальний спосіб добування кислот. При цьому для реакції вибирають кислоту, менш летку чи більш сильну, ніж та, яку необхідно добути.

Оксигеновмісні кислоти утворюються також під час реакцій кислотних оксидів з водою. Деякі безоксигенові кислоти можна добути, провівши синтез відповідних сполук Гідрогену з простих речовин.

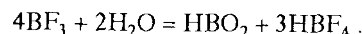
Оксигеновмісні й безоксигенові кислоти є продуктами гідролізу галогенангідридів:



$$PI_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HI;$$



$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl;$$

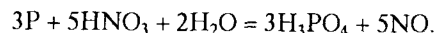


$$4BF_3 + 2H_2O = HBO_2 + 3HBF_4.$$

Галогенангідриди — похідні кислотних оксидів, в яких усі атоми Оксигену чи їх частина заміщені на атоми галогену.

Для добування кислот можна використати й окисно-відновні реакції, наприклад:

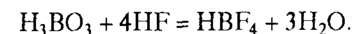
$$Cl_2 + H_2O = HClO + HCl;$$



$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO.$$

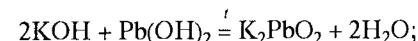
Ізо- та гетерополікислоти утворюються в кислому середовищі при взаємодії речовин, похідними яких є ці полікислоти:

$$H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7;$$

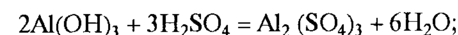


$$H_3BO_3 + 4HF = HBF_4 + 3H_2O.$$

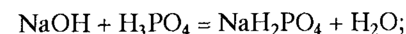
Солі — це продукти заміщення атомів Гідрогену кислоти (амфотерного гідроксиду) на атоми (точніше — іони) металу* або гудроксогруп основи (амфотерного гідроксиду) на кислотні залишки. При повному заміщенні утворюються *середні*, або *нормальні*, солі, при неповному заміщенні атомів Гідрогену — *кислі*, а гідроксогруп — *оснóвні* солі:



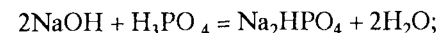
$$2KOH + Pb(OH)_2 \overset{t}{=} K_2PbO_2 + 2H_2O;$$



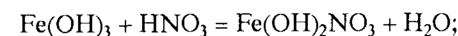
$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O;$$



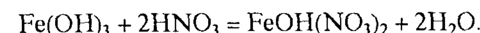
$$NaOH + H_3PO_4 = NaH_2PO_4 + H_2O;$$



$$2NaOH + H_3PO_4 = Na_2HPO_4 + 2H_2O;$$

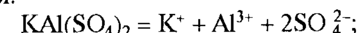


$$Fe(OH)_3 + HNO_3 = Fe(OH)_2NO_3 + H_2O;$$



$$Fe(OH)_3 + 2HNO_3 = FeOH(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

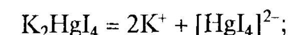
Крім цього, існують *подвійні* та *комплексні* солі. Подвійні солі містять або два види катіонів (за винятком іонів H^+) — $KMgCl_3$, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ та ін., або, в деяких випадках, два види кислотних залишків — $Ca(ClO)Cl$, $CdBrCl$. Розчиняючись у воді, вони повністю дисоціюють на іони, з яких складаються:



$$KAl(SO_4)_2 = K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-};$$

$$Ca(ClO)Cl = Ca^{2+} + ClO^- + Cl^-.$$

Комплексні солі, одні з яких нагадують за складом подвійні солі, а інші є продуктами приєднання молекул деяких сполук до простих солей, дисоціюють у розчині з утворенням комплексних іонів:



$$K_2HgI_4 = 2K^+ + [HgI_4]^{2-};$$

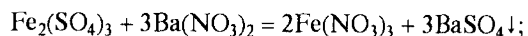
$$Cu(NH_3)_4SO_4 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-};$$

$$CrCl_3 \cdot 6H_2O = [Cr(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-.$$

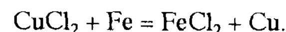
Солі можуть реагувати з основами, кислотами, в деяких випадках — з кислотними та амфотерними оксидами. Крім того, можливі реакції обміну між солями у розчині (за умови, що одна із солей — продуктів реакції — є погано розчинною),

*У деяких випадках — на групи атомів (складні іони), наприклад, NH_4^+, VO^{2+}, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

реакції між розчином солі та металом (вихідний метал має бути більш активним, ніж той, що витісняється із солі):

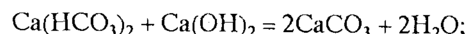


$$Fe_2(SO_4)_3 + 3Ba(NO_3)_2 = 2Fe(NO_3)_3 + 3BaSO_4\downarrow;$$

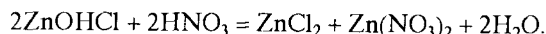


$$CuCl_2 + Fe = FeCl_2 + Cu.$$

Кислі та осно́вні солі мають свої специфічні властивості, реагуючи відповідно з основами та кислотами. При цьому відбувається взаємна нейтралізація реагентів:

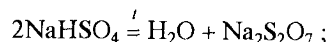


$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O;$$

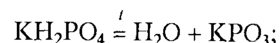


$$2ZnOHCl + 2HNO_3 = ZnCl_2 + Zn(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

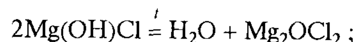
Кислі та осно́вні солі при нагріванні розкладаються, відщеплюючи воду (інколи повністю розкладаються на оксиди):



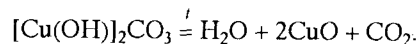
$$2NaHSO_4 \overset{t}{=} H_2O + Na_2S_2O_7\,;$$



$$KH_2PO_4 \overset{t}{=} H_2O + KPO_3;$$

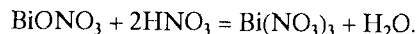


$$2Mg(OH)Cl \overset{t}{=} H_2O + Mg_2OCl_2\,;$$



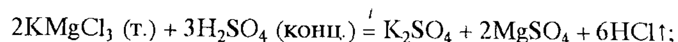
$$[Cu(OH)]_2CO_3 \overset{t}{=} H_2O + 2CuO + CO_2.$$

Продукти дегідратації осно́вних солей називаються *оксосолями*. За властивостями вони подібні до осно́вних солей:



$$BiONO_3 + 2HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + H_2O.$$

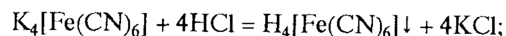
Подвійні солі в хімічних реакціях поводять себе подібно до сумішей відповідних простих солей:



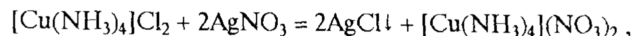
$$2KMgCl_3\ (т.) + 3H_2SO_4\ (конц.) \overset{t}{=} K_2SO_4 + 2MgSO_4 + 6HCl\uparrow;$$

$$KMgCl_3 + 2NaOH = KCl + Mg(OH)_2\downarrow + 2NaCl,$$

а при перетвореннях за участю комплексних солей часто зберігаються комплексні іони:

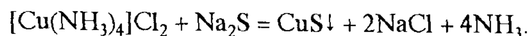


$$K_4[Fe(CN)_6] + 4HCl = H_4[Fe(CN)_6]\downarrow + 4KCl;$$



$$[Cu(NH_3)_4]Cl_2 + 2AgNO_3 = 2AgCl\downarrow + [Cu(NH_3)_4](NO_3)_2\,,$$

але



$$[Cu(NH_3)_4]Cl_2 + Na_2S = CuS\downarrow + 2NaCl + 4NH_3.$$

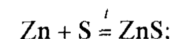
Найзагальніші способи добування солей грунтуються на реакціях між сполуками (оксидами, основами, кислотами, амфотерними гідроксидами), які різняться за кислотно-осно́вною природою. Крім того, солі добувають взаємодією

двох солей, солі та лугу (кислоти). Факторами, за наявності яких такі реакції відбуваються, є виділення осаду, газу чи утворення слабкого електроліту. Солі — продукти реакцій металів з кислотами або солями. Приклади, що ілюструють названі способи добування солей, наведено вище.

До реакцій, внаслідок яких утворюються солі, належать і такі:

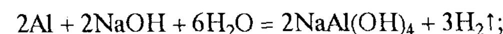
реакції солей оксигеновмісних кислот з кислотними або амфотерними оксидами (див. с. 34);

взаємодія металів з неметалами — елементами VI—VII груп:



$$Zn + S \overset{t}{=} ZnS;$$

реакції металів та неметалів з лугами:



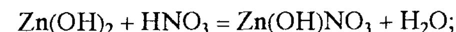
$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2NaAl(OH)_4 + 3H_2\uparrow;$$

$$2Cl_2 + 2Ca(OH)_2 = CaCl_2 + Ca(ClO)_2 + 2H_2O;$$

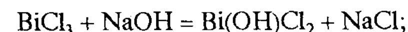
взаємоперетворення солей:

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl.$$

Для осно́вних та кислих солей існують специфічні способи добування. Перші можна добути за реакціями основ (амфотерних гідроксидів), взятих у надлишку, з кислотами або солей, взятих у надлишку, з лугами:



$$Zn(OH)_2 + HNO_3 = Zn(OH)NO_3 + H_2O;$$



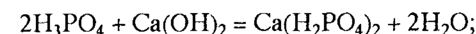
$$BiCl_3 + NaOH = Bi(OH)Cl_2 + NaCl;$$

$$BiCl_3 + 2NaOH = Bi(OH)_2Cl + 2NaCl,$$

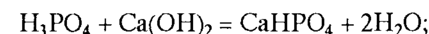
іноді — взаємодією гідроксиду металу та його середньої солі:

$$Mg(OH)_2 + MgCl_2 = 2Mg(OH)Cl.$$

Кислі солі можна добути за допомогою реакції надлишку багатоосновної кислоти з основою (амфотерним гідроксидом), а також взаємодією кислоти з її сіллю:



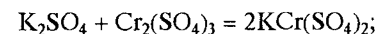
$$2H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2H_2O;$$



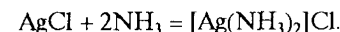
$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = CaHPO_4 + 2H_2O;$$

$$H_2S + Na_2S = 2NaHS.$$

Подвійні та комплексні солі здебільшого добувають за допомогою реакцій між «простішими» сполуками, від яких вони походять:



$$K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 = 2KCr(SO_4)_2;$$



$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl.$$

Запитання і вправи

2.1. Як класифікують неорганічні сполуки та які ознаки покладено в основу кожної класифікації?

2.2. Які сполуки називаються оксидами? Дайте кілька варіантів визначення оксидів.

2.3. Які з поданих нижче сполук належать до оксидів, а які — ні: CO_2, BaO_2, NO_3, CrO_3, SO_3, N_2O_4, Cl_2O_8, Cl_2O? Дайте аргументовану відповідь.

2.4. Які правила хімічної номенклатури для оксидів? Дайте назви таким оксидам: I_2O_5, SO_2, ZnO, Cr_2O_3, MoO_3, Re_2O_7, N_2O, P_4O_{10}, XeO_4.

2.5. Напишіть формули селен (VI) оксиду, манган (VII) оксиду, бісмут (III) оксиду, нітритного ангідриду, тетраарсен гексаоксиду.

2.6. Як класифікують оксиди за їх хімічними властивостями? Наведіть приклади оксидів кожної з названих груп цих сполук.

2.7. Назвіть несолетвірні оксиди. Які особливості їх хімічної поведінки щодо речовин кислотної та осно́вної природи? Чи існують для несолетвірних оксидів похідні, які можна вважати (нехай і формально) відповідними кислотами, солями? У разі позитивної відповіді наведіть приклади.

2.8. Знайдіть серед поданих нижче оксидів осно́вні: Li_2O, Cr_2O_3, MgO, PbO, Ag_2O, La_2O_3, FeO, BeO, BaO, TiO_2.

2.9. Назвіть кілька амфотерних оксидів. Напишіть рівняння реакцій, в яких вони виявляють осно́вні та кислотні властивості.

2.10. Знайдіть серед поданих нижче оксидів кислотні: Ga_2O_3, CrO_3, NO_2, Cl_2O, Mn_2O_7, CO, B_2O_3, SO_2, MnO_2, CdO, Cu_2O.

2.11. Чи можна за місцем елемента в періодичній системі передбачити хімічну природу його оксидів? Наведіть приклади.

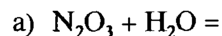
2.12. Які сполуки називають ангідридами? Напишіть формули кількох із них та назвіть сполуки.

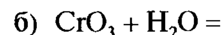
2.13. Наскільки правильні такі твердження: а) всі кислотні оксиди є сполуками неметалів; б) всі оксиди неметалів є кислотними оксидами?

2.14. Як змінюються хімічні властивості оксидів металів залежно від валентності останніх? Використайте для прикладів сполуки Хрому, Феруму, Мангану. Чи мають місце подібні чи інші зміни властивостей для оксидів неметалів? Якщо так, то які саме?

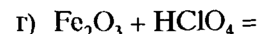
2.15. Як залежать кислотно-осно́вні властивості оксидів від характеру хімічного зв'язку в сполуках і чому?

2.16. Напишіть рівняння реакцій:

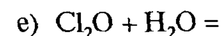

а) $N_2O_3 + H_2O =$

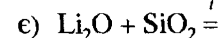

б) $CrO_3 + H_2O =$

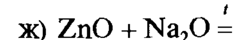
в) $Mn_2O_7 + BaO =$

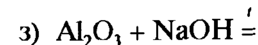

г) $Fe_2O_3 + HClO_4 =$

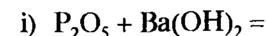
д) $Rb_2O + H_2O =$


е) $Cl_2O + H_2O =$


є) $Li_2O + SiO_2 \overset{t}{=}$


ж) $ZnO + Na_2O \overset{t}{=}$

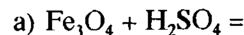

з) $Al_2O_3 + NaOH \overset{t}{=}$

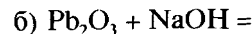

і) $P_2O_5 + Ba(OH)_2 =$

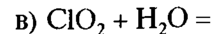
2.17. Які з поданих нижче оксидів можна використати в лабораторній практиці для осушування газів: купрум (II) оксид, кальцій оксид, сульфур (VI) оксид, фосфор (V) оксид, силіцій (IV) оксид, алюміній оксид? Відповідь обгрунтуйте.

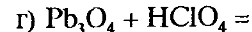
2.18. Які оксиди називають складними (змішаними, подвійними)? Наведіть приклади таких сполук. Які особливості їхніх хімічних перетворень?

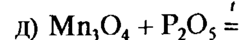
2.19. Напишіть рівняння реакцій:

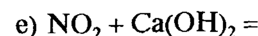

а) $Fe_3O_4 + H_2SO_4 =$


б) $Pb_2O_3 + NaOH =$


в) $ClO_2 + H_2O =$


г) $Pb_3O_4 + HClO_4 =$


д) $Mn_3O_4 + P_2O_5 \overset{t}{=}$


е) $NO_2 + Ca(OH)_2 =$

Вибір кожного продукту реакції обгрунтуйте.

2.20. Назвіть найважливіші способи добування оксидів. Наведіть по одному прикладу відповідних реакцій, вказавши на умови, за яких вони відбуваються.

2.21. Чи є універсальним спосіб добування оксидів термічним розкладанням солей оксигеновмісних кислот? Назвіть кілька солей такого типу, які: а) є термостійкими; б) здатні розкладатися, але не з утворенням оксидів. Сформулюйте закономірності щодо розкладання солей оксигеновмісних кислот при нагріванні.

2.22. Назвіть солі, при нагріванні яких можна добути оксиди: $CaCO_3$, KNO_3, $Cu(PO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, Na_2CO_3, $Al_2(SO_4)_3$, $MgSiO_3$, $Zn(FeO_2)_2$, $FePO_4$. Складіть рівняння відповідних реакцій.

2.23. Напишіть рівняння реакцій, що ілюструють усі можливі способи добування оксидів сульфуру (VI), феруму (III), цинку, барію; тетрафосфор декаоксиду.

2.24. Оцініть придатність загальних способів добування оксидів для таких сполук, як Na_2O, Cl_2O, N_2O_5.

2.25. Як можна добути термічно нестійкі кислотні оксиди? Наведіть кілька прикладів.

2.26. В яких випадках реагуватимуть один з одним оксид та сіль оксигеновмісної кислоти? Складіть якнайбільше рівнянь таких реакцій, використавши при цьому лише сполуки Na_2CO_3, SiO_2, ZnO, $LiNO_3$, CaO, K_2SO_3, P_2O_5, $CaSiO_3$.

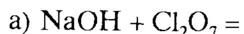
2.27. Деякі оксиди металів у кристалічному стані (наприклад, Al_2O_3, Cr_2O_3) є хімічно пасивними щодо кислот та розчинів лугів. Які є методи перетворення таких оксидів на сполуки, що є розчинними у воді? Напишіть кілька рівнянь відповідних реакцій, де названі оксиди виявлятимуть як основні, так і кислотні властивості.

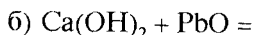
2.28. Дайте визначення основам. Як складають назви основ? Наведіть кілька прикладів.

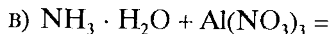
2.29. Як класифікують основи та які ознаки використовують для їх класифікації?

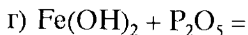
2.30. Назвіть хімічні властивості основ. Відповідь проілюструйте рівняннями реакцій.

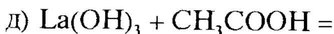
2.31. Напишіть рівняння реакцій:

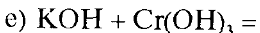

а) $NaOH + Cl_2O_7 =$


б) $Ca(OH)_2 + PbO =$


в) $NH_3 \cdot H_2O + Al(NO_3)_3 =$


г) $Fe(OH)_2 + P_2O_5 =$


д) $La(OH)_3 + CH_3COOH =$


е) $KOH + Cr(OH)_3 =$

2.32. Охарактеризуйте відношення різних основ до нагрівання. Які основи є термостійкими? Чому не вдається добути за допомогою реакцій обміну гідроксиди аргентуму та меркурію?

2.33. Які є способи добування основ? Проілюструйте їх для калій гідроксиду, бісмут (III) гідроксиду відповідними рівняннями реакцій.

2.34. З якими із поданих нижче речовин може реагувати водний розчин натрій гідроксиду: залізо, цинк, хлор, калій гідрогенкарбонат, молібден (VI) оксид, барій оксид, кальцій карбонат, літій нітрат, плюмбум (II) гідроксид? Складіть рівняння відповідних реакцій.

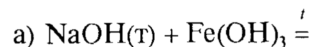
2.35. Назвіть якнайбільше амфотерних гідроксидів та запишіть їх хімічні формули.

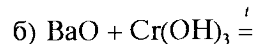
2.36. Як реагують амфотерні гідроксиди з лугами: а) якщо немає води (при сплавлянні чи спіканні реагентів); б) у водному розчині? Наведіть кілька прикладів.

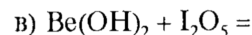
2.37. Розкладання при нагріванні сполук складу $M(OH)_3$ та $M(OH)_4$ відбувається, як правило, у дві стадії. Напишіть рівняння реакцій термічного розкладання гідроксидів феруму (III) та титану (IV), охарактеризуйте склад та властивості проміжних продуктів.

2.38. Чи можна добути гідроксид (основу, амфотерний гідроксид) дією на сіль кислотою? Якщо так, то наведіть приклади.

2.39. Складіть рівняння реакцій:

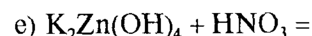

а) $NaOH(т) + Fe(OH)_3 \overset{t}{=}$


б) $BaO + Cr(OH)_3 \overset{t}{=}$


в) $Be(OH)_2 + I_2O_5 =$

г) $Sn(OH)_2 + KOH$ (розч.) =

д) $NaAl(OH)_4 + CO_2 =$


е) $K_2Zn(OH)_4 + HNO_3 =$

Для перетворень «д» і «е» напишіть усі варіанти.

2.40. Напишіть рівняння реакцій добування алюміній гідроксиду усіма можливими способами.

2.41. Дайте кілька варіантів визначення кислоти. Наведіть приклади кислот, записавши їх формули та назви.

2.42. Як класифікують кислоти та яку ознаку використовують для кожної з класифікацій? Наведіть приклади кислот для кожного з названих типів.

2.43. Чи правильне твердження, що основність кислоти визначається числом атомів Гідрогену в її молекулі?

2.44. Назвіть кислоти, в молекулах яких не всі атоми Гідрогену здатні заміщуватися на атоми металу. Як це пояснити?

2.45. За якою ознакою кислоти поділяють на кислоти-окисники та кислоти-неокисники? Чи можуть кислоти-неокисники виконувати в хімічних реакціях функцію окисників? Дайте визначення кислоти кожного типу.

2.46. Як реагують кислоти з металами? Від яких властивостей кислоти та металу залежить можливість та характер такого перетворення? Наведіть приклади відповідних реакцій та зробіть узагальнення. Як взаємодіють кислоти з неметалами?

2.47. В яких випадках сірчана та перхлоратна кислоти є кислотами-окисниками, а в яких — кислотами-неокисниками? Напишіть рівняння всіх можливих реакцій цинку з названими кислотами. Запропонуйте своє пояснення залежності зміни взаємодії, наприклад, сірчаної кислоти з металами від умов.

2.48. Складіть рівняння тих реакцій, які можливі, та дайте необхідні пояснення:

а) $Cu + H_2SO_4$ (розб.) =

б) $Mg + HNO_3$ (конц.) =

в) $Zn + H_3PO_4$ (надлишок) =

г) $Ag + HNO_3$ (розб.) =

д) $Fe + CH_3COOH$ =

е) $Bi + HCl$ =

2.49. Які кислоти називаються орто- та метакислотами? Наведіть приклади. Як із метакислоти добути ортокислоту та здійснити зворотне перетворення?

2.50. Дайте пояснення таким фактам: для Карбону (IV) та Нітрогену (V) існує тільки по одній кислоті, а Силіцій (IV) та Фосфор (V) утворюють як мета-, так і ортокислоти. Чи узгоджується з вашим поясненням те, що для Бору (III) є як мета-, так і ортокислота, а для Сульфуру (VI) — лише одна?

2.51. Чому метакислоти на відміну від ортокислот мають здебільшого полімерну будову?

2.52. Що таке полікислоти? Чим відрізняються ізополікислоти від гетерополікислот? Складіть формули дисульфатної, тетрахроматної, трифосфатної, тритіокарбонатної, тіосульфатної, пероксодисульфатної, 40-оксододекавольфрамоортосилікатної кислот.

2.53. Які кислотні оксиди відповідають кислотам: HIO_4, $HClO$, H_3AsO_3, $H_2B_4O_7$, $H_5P_3O_{10}$?

2.54. Дайте назви кислотам, що мають такі формули: H_3PO_3, HBO_2, $HClO_2$, HPF_6, $H_4V_2O_7$, H_3AsS_4, $H_2Cr_2O_{12}$, $HAuCl_4$, $HPWO_6$, $H_6P_2W_{18}O_{62}$.

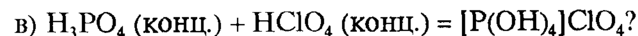
2.55. Чи в усіх випадках відбувається реакція нейтралізації між кислотою та основою? Наведіть приклади, дайте необхідні пояснення.

2.56. Чи завжди реагують: а) кислотний оксид із основою; б) оснóвний оксид із кислотою?

2.57. Як можна інтерпретувати реакції між такими типовими кислотами:

а) HNO_3 (конц.) + $HClO_4$ (конц.) = $NO_2ClO_4 + H_2O$;

б) $HNO_2 + H_2SO_4$ (конц.) = $NOHSO_4 + H_2O$;


в) H_3PO_4 (конц.) + $HClO_4$ (конц.) = $[P(OH)_4]ClO_4$?

Чи зміниться результат, якщо взяти розбавлені розчини кислот? Дайте пояснення.

2.58. В яких випадках можливі реакції обміну між солями та кислотами: а) у водному розчині; б) коли немає води (між твердою сіллю та чистою кислотою або її концентрованим розчином)? Наведіть приклади.

2.59. Як добути азотну кислоту з калійної селітри та сірчаної кислоти? Сплануйте свій експеримент, обґрунтуйте умови проведення реакції. Чи можна замість сірчаної кислоти взяти ортофосфатну чи соляну? Дайте аргументовану відповідь.

2.60. З якими із названих нижче речовин реагує азотна кислота: алюміній гідроксидом, фосфор (V) оксидом, кальцій ортофосфатом, купрум (II) оксидом, натрій хлоридом, сірчаною кислотою? Яке перетворення відбувається лише за участю концентрованої азотної кислоти і чому?

2.61. З якими із поданих нижче речовин реагує розбавлена або концентрована сірчана кислота: Fe, Cl_2, SO_3, Na_2SO_4, KCl, $CuOHNO_3$, NH_4HCO_3? Складіть рівняння відповідних реакцій.

2.62. Чи можливі такі реакції:

а) $HClO_4$ (конц.) + P_2O_5 = ?

б) H_2SO_4 (конц.) + SiO_2 = ?

Дайте аргументовану відповідь та складіть рівняння.

2.63. Назвіть та охарактеризуйте найважливіші способи добування кислот. Які з них можна використати для добуван-

ня соляної, сульфітної та ортофосфатної кислот? Напишіть рівняння відповідних реакцій та вкажіть умови, за яких вони відбуваються.

2.64. Одним із способів добування кислот є реакція галогенангідридів або тіоангідридів з водою. Що таке галогенангідрид та тіоангідрид? Наведіть приклади сполук кожного типу.

2.65. Серед перелічених нижче сполук виділіть галоген- та тіоангідриди: CaS, CS_2, SCl_4, $FeCl_3$, CrO_2Cl_2, $SOBr_2$, BiOCl, $SbCl_5$, Cr_2S_3, Mg_2OCl_2, NaClO, NOCl, P_2S_3. Напишіть рівняння реакцій сполук ангідридної природи з водою і розчином лугу.

2.66. Дайте кілька означень солей.

2.67. Наведіть класифікацію солей залежно від їх складу. Назвіть по кілька солей кожного із названих типів.

2.68. Які є способи добування солей? Наведіть для кожного способу по одному прикладу хімічної реакції.

2.69. Які із поданих нижче солей є кислими: KHS, $NaHF_2$, $MgHPO_3$, $Ca(HCO_3)_2$, $Cr(H_2PO_4)_3$, NaH_2PO_2, CH_3COONH_4, $NaNH_4HPO_4$? Відповідь обгрунтуйте.

2.70. Інколи кислі та осно́вні солі визначають як такі, що містять у своєму складі відповідно атоми Гідрогену або гідроксильні групи. Наскільки точні ці визначення? Відповідь аргументуйте.

2.71. Складіть формули кислих ортофосфатів феруму (III) та дайте сполукам назви.

2.72. Складіть формули осно́вних сульфатів алюмінію та дайте назви сполукам.

2.73. Назвіть такі солі: $BaH_2P_2O_7$; Na_3CrF_6; $AgAlS_2$; $BaFeO_3$; $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$; $Hf(OH)_2SO_4 \cdot H_2O$; $LiGaH_4$; $Mg_2(OH)_3Cl$.

2.74. Як дисоціюють у водному розчині кислі та осно́вні солі? Наведіть приклади.

2.75. Чи можна вважати солі типу $Na_3Al(OH)_6$, $K_2Pb(OH)_4$ осно́вними солями? Відповідь аргументуйте.

2.76. Назвіть специфічні способи добування кислих та осно́вних солей. Наведіть приклади відповідних хімічних реакцій.

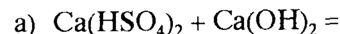
2.77. Як можна пояснити те, що осно́вні солі для Барію, Стронцію, Кальцію нехарактерні, хоча гідроксиди цих елементів, як і інші, що мають склад $M(OH)_2$, повинні були б їх утворювати?

2.78. Які особливості розкладання кислих та осно́вних солей при нагріванні? Складіть рівняння відповідних реакцій за участю калій дигідрогенфосфату, кальцій гідрогенфосфату, натрій гідрогенкарбонату, гідроксохром (III) хлориду, дигідроксоалюміній сульфату, гідроксокупрум (II) карбонату. Чи подібно відбувається розкладання при нагріванні гідроксоцинкатів та гідроксоалюмінатів? Напишіть рівняння реакцій.

2.79. Чи можуть амфотерні гідроксиди, реагуючи як основи, утворювати осно́вні солі, а реагуючи як кислоти, утворювати кислі солі?

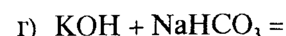
2.80. Що таке оксосолі? Напишіть рівняння реакцій добування SbOCl, $(FeO)_2SO_4$, $Bi_2O(CrO_4)_2$ нагріванням відповідних гідроксосолей.

2.81. Напишіть рівняння можливих хімічних реакцій:

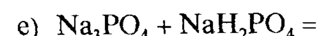

а) $Ca(HSO_4)_2 + Ca(OH)_2 =$

б) $Al(OH)(NO_3)_2 + Al(OH)_3 =$

в) $Cu_2OCl_2 + HCl =$


г) $KOH + NaHCO_3 =$

д) $Mg(OH)Cl + Mg(OH)_2 =$


е) $Na_3PO_4 + NaH_2PO_4 =$

є) $CH_3COOK + CH_3COOH =$

ж) $ZnSO_4 + [Zn(OH)]_2SO_4 =$

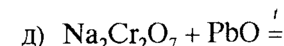
2.82. Напишіть рівняння таких реакцій:

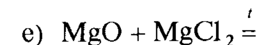
а) $NaHSO_4 + Fe_2O_3 \overset{t}{=}$

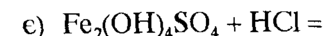
б) $NaH_2PO_4 + MgO \overset{t}{=}$

в) $Zn(OH)NO_3 + HClO_4 =$

г) $Cu_2(OH)_2CO_3 + CH_3COOH =$


д) $Na_2Cr_2O_7 + PbO \overset{t}{=}$


е) $MgO + MgCl_2 \overset{t}{=}$


є) $Fe_2(OH)_4SO_4 + HCl =$

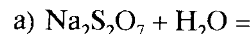
ж) $NH_4HCO_3 + NH_3 =$

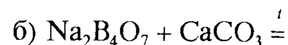
2.83. Напишіть формули калій дисульфату, амоній дифосфату, натрій дисульфіту, кальцій дифериту, цезій триарсенату.

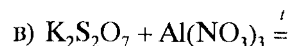
2.84. Напишіть формули натрій тетраборату та калій триванадату, якщо кислоти, від яких утворюються ці солі, мають основність не більше двох.

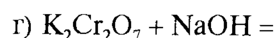
2.85. За деякими властивостями солі ізополікислот ($K_2S_2O_5$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$ та ін.) подібні до кислих солей. Поясніть це та напишіть рівняння відповідних реакцій.

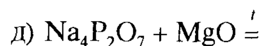
2.86. Напишіть рівняння реакцій та прокоментуйте такі перетворення:


а) $Na_2S_2O_7 + H_2O =$


б) $Na_2B_4O_7 + CaCO_3 \overset{t}{=}$


в) $K_2S_2O_7 + Al(NO_3)_3 \overset{t}{=}$


г) $K_2Cr_2O_7 + NaOH =$


д) $Na_4P_2O_7 + MgO \overset{t}{=}$

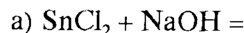
е) $K_3V_5O_{14} + KOH$ (надлишок) $=$

2.87. Чому ферити, алюмінати, цинкати, хроміти (наприклад, $Zn(FeO_2)_2$, $LaAlO_3$, $CuZnO_2$, $Mg(CrO_2)_2$ та ін.) часто до солей не відносять, а визначають їх як подвійні, або змішані, оксиди?

2.88. Які солі можна добути, маючи у розпорядженні такий набір реагентів: $ZnSO_4$, $BaCl_2$, Na_3PO_4, $AgNO_3$, K_2CrO_4? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

2.89. Наведіть рівняння реакцій, що ілюструють максимальне число способів добування калій хлориду, купрум (II) сульфату, плюмбум (II) карбонату, амоній дигідрогенфосфату, гідроксомагній хлориду, натрій дисульфату, оксобісмут хлориду.

2.90. Напишіть рівняння всіх можливих реакцій у водному розчині для кожної пари реагентів:


а) $SnCl_2 + NaOH =$

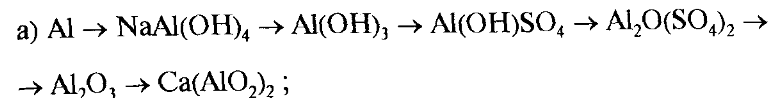
б) $NaH_2PO_4 + KOH =$

в) $K_3Cr(OH)_6 + H_2S =$

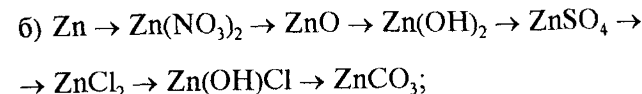
г) $Al(OH)_2Cl + HNO_3 =$

2.91. Деякі солі можна добути за допомогою реакцій металів (неметалів) з лугами. Які метали та неметали можуть реагувати з лугами? Наведіть приклади, зробіть необхідні узагальнення. Чи залежить перебіг деяких із цих реакцій від умов?

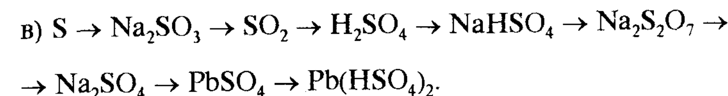
2.92. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:


а) $Al \rightarrow NaAl(OH)_4 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al(OH)SO_4 \rightarrow Al_2O(SO_4)_2 \rightarrow$

$\rightarrow Al_2O_3 \rightarrow Ca(AlO_2)_2$;


б) $Zn \rightarrow Zn(NO_3)_2 \rightarrow ZnO \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow$

$\rightarrow ZnCl_2 \rightarrow Zn(OH)Cl \rightarrow ZnCO_3$;


в) $S \rightarrow Na_2SO_3 \rightarrow SO_2 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 \rightarrow Na_2S_2O_7 \rightarrow$

$\rightarrow Na_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 \rightarrow Pb(HSO_4)_2$.

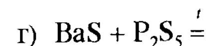
2.93. Співвідношення собівартості однакових мас кальцинованої, кристалічної та питної соди приблизно дорівнює 1,5 : 1 : 1. Використання якої соди для нейтралізації кислотних відходів є найвигіднішим з економічної точки зору? Відповідь дайте на підставі розрахунків.

2.94. Напишіть рівняння таких реакцій:

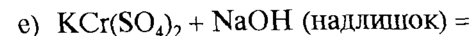
а) $NaOH$ (надлишок) $+ V_2O_5 =$

б) $NH_3 + H_3AsO_4$ (надлишок) $=$

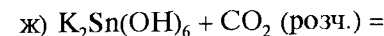
в) $NaPO_3 + PbO \overset{t}{=}$


г) $BaS + P_2S_5 \overset{t}{=}$

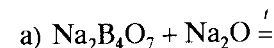
д) $CaH_2P_2O_7 + Ca(OH)_2 =$

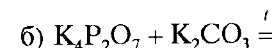

е) $KCr(SO_4)_2 + NaOH$ (надлишок) $=$

є) $Be(NO_3)_2 + NaF$ (надлишок) $=$

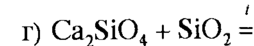

ж) $K_2Sn(OH)_6 + CO_2$ (розч.) $=$

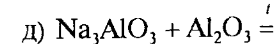
2.95. Напишіть рівняння таких реакцій:

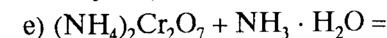

а) $Na_2B_4O_7 + Na_2O \overset{t}{=}$


б) $K_4P_2O_7 + K_2CO_3 \overset{t}{=}$

в) $Na_4SiO_4 + CO_2 =$


г) $Ca_2SiO_4 + SiO_2 \overset{t}{=}$


д) $Na_3AlO_3 + Al_2O_3 \overset{t}{=}$


е) $(NH_4)_2Cr_2O_7 + NH_3 \cdot H_2O =$

2.96. Які відбудуться послідовні перетворення, якщо: а) до розчину хром (III) сульфату поступово при постійному пере-

мішуванні доливати розчин натрій гідроксиду доти, поки він буде у надлишку; б) до розчину кінцевого продукту так само доливати соляну кислоту? Напишіть рівняння всіх можливих реакцій та назвіть сполуки, що утворюються.

2.97. Які типи неорганічних сполук можна добути за допомогою реакцій гідролізу солей? Наведіть кілька прикладів таких перетворень, після здійснення яких один із продуктів можна виділити у чистому стані.

2.98. Напишіть рівняння всіх можливих реакцій між: а) алюміній гідроксидом та сірчаною кислотою; б) цинк гідроксидом та ортоарсенатною кислотою; в) лантан гідроксидом та оцтовою кислотою.

2.99. За якими властивостями відрізняються подвійні та комплексні солі? Чи можна провести чітку межу між цими типами солей? Відповідь аргументуйте.

2.100. На які іони дисоціюють у водному розчині солі $NaCl \cdot KCl$; $AgCl \cdot 2NH_3$; $NaAlO_2 \cdot 2H_2O$; $KBiI_4$; $NH_4Al(SO_4)_2$; NH_4NaHPO_4; $K_3Fe(CN)_6$? Які з цих солей належать до подвійних, а які — до комплексних?

2.101. Чи однакове відношення $FeSO_4$ та $K_4[Fe(CN)_6]$ до розчину натрій гідроксиду, $NH_4Fe(SO_4)_2$ та $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ до розчину барій хлориду, $K[AuCl_4]$ та $KMgCl_3$ до розчину аргентум нітрату, $Na_2[Zn(CN)_4]$ та $Na[Ag(CN)_2]$ до соляної кислоти? Відповідь обґрунтуйте, напишіть рівняння відповідних реакцій.

Глава 3
БУДОВА ЯДРА. БУДОВА АТОМА. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

3.1. Будова ядра. Радіоактивність

Атоми хімічних елементів складаються з позитивно зарядженого ядра та негативно заряджених електронів, які оточують ядро.

Ядро складається з протонів (*p*) та нейтронів (*n*). Складові частинки ядра (протони і нейтрони) називаються *нуклонами*. Нуклони взаємодіють між собою за допомогою так званих ядерних сил. Кількість протонів у ядрі (*Z*) визначає його *заряд* (порядковий номер), а сума протонів та нейтронів у ядрі – його *масове число*. Отже, якщо відомо масове число та порядковий номер, легко визначити кількість нейтронів у ядрі.

Атоми з однаковим зарядом ядра, але з різними масовими числами, називаються *ізотопами*. Наприклад, $^{39}_{19}K$ та $^{40}_{19}K$.

Атоми з однаковими масовими числами, але з різними порядковими номерами, називаються *ізобарами*. Наприклад, $^{40}_{19}K$ та $^{40}_{20}Ca$.

Відомо, що маса ядра, якщо її виразити в атомних одиницях маси (а. о. м.), буде менша, ніж маса протонів, нейтронів та електронів, які входять до складу атома. Ця різниця маси (Δm) відповідає енергії зв'язку ядра (*E*) і може бути легко обчислена за рівнянням Енштейна

$$E = \Delta mc^2,$$

де *c* — швидкість світла.

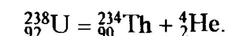
Енергія, яка відповідає 1 а. о. м., дорівнює

$$E = \frac{1{,}66057 \cdot 10^{-27}\ \text{кг}}{1\ \text{а. о. м.}} = (2{,}998 \cdot 10^8\ \text{м/с})^2 = 9{,}315 \cdot 10^8\ \text{еВ} = 9{,}315\ \text{МеВ}.$$

Радіоактивністю називається самодовільний процес розпаду нестійких ядер деяких елементів з утворенням ізотопів інших елементів. Цей процес супроводжується випромінюванням α- і β-частинок та γ-променів. *Радіоактивними* називаються елементи, всі ізотопи яких радіоактивні, наприклад, технецій, прометій та всі елементи періодичної системи, починаючи з бісмуту.

Відомо чотири типи радіоактивного розпаду: α-розпад, β^+-розпад, β^-- розпад та *K*-захоплення (електронне захоплення).

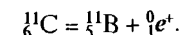
α-Розпад. α-Частинки — це ядра атома гелію (^4_2He). Здебільшого за таким типом відбувається розпад важких елементів:



$$^{238}_{92}U = ^{234}_{90}Th + ^4_2He.$$

При α-розпаді утворюється ядро, яке має заряд на 2 атомні одиниці менше, а маса зменшується на 4 а. о. м.

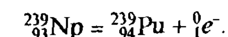
β^+-Розпад. β^+-Частинки є позитронами, тобто їхня маса дорівнює масі електрона, а заряд становить +1:



$$^{11}_6C = ^{11}_5B + ^0_1e^+.$$

Кількість протонів при β^+-розпаді зменшується на одиницю, а масове число не змінюється.

β^--Розпад. β^--Частинки — це електрони:



$$^{239}_{93}Np = ^{239}_{94}Pu + ^0_1e^-.$$

Кількість протонів при β^--розпаді збільшується на одиницю, а масове число, як і в попередньому випадку, не змінюється.

***K*-захоплення** (електронне захоплення) — захоплення ядром одного електрона з *K*-шару. При *K*-захопленні заряд ядра зменшується на одиницю, а масове число не змінюється:

$$^{40}_{19}K \xrightarrow{K\text{-захоплення}} {}^{40}_{18}Ar.$$

Ядерні розпади можуть супроводжуватися γ-випромінюванням. Енергія цього випромінювання має досить велику, а довжина хвилі — досить малу величини.

Важливою властивістю радіоактивних речовин є період їх піврозпаду $T_{1/2}$. *Періодом піврозпаду* називається час, який потрібний для розпаду половини вихідної кількості радіоактивного ізотопу, тобто

$$m = m_0 2^{-\frac{t}{T_{1/2}}},$$

де m_0 — маса радіоактивного зразка в початковий момент часу; m — маса зразка до певного моменту часу; t — час.

Цю формулу можна навести в іншому вигляді:

$$m = m_0 2^{-\lambda t},$$

де λ — константа розпаду, що вказує на відносну частку атомів, які розпадаються за одиницю часу.

Отже,

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0{,}6931}{\lambda}.$$

Величина, обернена до радіаційної сталої, називається *середньою тривалістю життя радіоактивного елемента* T_λ:

$$T_\lambda = 1/\lambda.$$

Середню тривалість життя радіоактивного елемента легко порівняти з періодом піврозпаду:

$$T_\lambda = \frac{1}{\lambda} = \frac{T_{1/2}}{0{,}6931} = 1{,}443\,T_{1/2}.$$

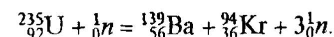
Ядерні реакції — це перетворення атомних ядер, які зумовлюються їхньою взаємодією з іншими ядрами або елементарними частинками. Рівняння ядерних реакцій повинні задовольняти таким вимогам:

1) сума масових чисел усіх ядер і частинок, які утворюються внаслідок реакції (масу електронів та позитронів через їх малість не враховують);

2) сума зарядів ядер та частинок, які вступають у реакцію, дорівнює сумі зарядів ядер та частинок, що утворюються внаслідок реакції.

Ядерні реакції супроводяться великим виділенням енергії. Вперше цю енергію використали в реакціях поділу деяких

ядер, наприклад, $^{235}_{92}U$. Поділ ядер урану — це ланцюгова реакція. Маса, при якій реакція поділу починає відбуватися самодовільно, називається *критичною масою*. При реакціях поділу здебільшого відбувається утворення двох великих уламків (ядер інших елементів) та кількох нейтронів. Наприклад,



$$^{235}_{92}U + {}^1_0n = {}^{139}_{56}Ba + {}^{94}_{36}Kr + 3\,{}^1_0n.$$

Варіанти такого поділу ядер надзвичайно різноманітні і при цьому загальних правил не існує.

■ **Приклад 1.** Визначте енергію зв'язку в ядрі атома $^{31}_{17}Cl$, якщо маса цього ізотопу дорівнює 34,9689 а. о. м.

Розв'язання. Знаходимо сумарну масу всіх елементарних частинок, з яких складається атом хлору:

17 · 1,007276 а. о. м. (маса протонів);

18 · 1,008665 а. о. м. (маса нейтронів);

17 · 0,00005486 а. о. м. (маса електронів).

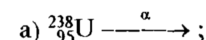
Всього: 35,2890 а.о.м.

Отже, експериментальна маса атома менше теоретичної на 0,3201 а. о. м. Втрата маси на один нуклон дорівнює 0,3201 : 35 = = 0,009146 а. о. м.

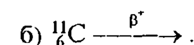
Виходячи з рівняння Ейнштейна ця маса відповідає 0,00146 а. о. м.: 931,5 МеВ/нуклон = 8,52 МеВ/нуклон.

Відповідь. Енергія зв'язку на один нуклон дорівнює 8,52 МеВ/нуклон.

■ **Приклад 2.** Напишіть рівняння радіоактивного розпаду:

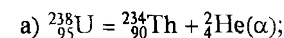


а) $^{238}_{95}U \xrightarrow{\alpha}$;

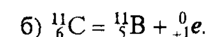


б) $^{11}_{6}C \xrightarrow{\beta^+}$.

Розв'язання і відповідь.



а) $^{238}_{95}U = {}^{234}_{90}Th + {}^{2}_{4}He(\alpha)$;



б) $^{11}_{6}C = {}^{11}_{5}B + {}^{0}_{+1}e$.

■ **Приклад 3.** Радій масою 3 г виділяє 1,08 · 10^{11} α-частинок за секунду. Визначте константу радіоактивного розпаду λ.

Розв'язання і відповідь. У 3 г радію міститься

$$k = \frac{3 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}}{226} = 7{,}99 \cdot 10^{21} \text{ атомів}.$$

Отже, константа розпаду дорівнює відношенню кількості виділених α-частинок (атомів, що розпалися) в одиницю часу до повної їх кількості:

$$\lambda = \frac{1{,}08 \cdot 10^{11}}{7{,}99 \cdot 10^{21}} = 1{,}35 \cdot 10^{-11}\ \text{с}^{-1}.$$

■ **Приклад 4.** Через скільки років з 2 г радію залишиться 0,3 г, якщо період його піврозпаду 1620 років ?

Розв'язання.

$$m = m_0 2^{-\frac{t}{T_{1/2}}};$$

$$0{,}3\ \text{г} = 2\ \text{г} \cdot 2^{-\frac{t}{1620\,\text{років}}};$$

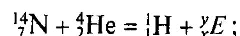
$$\lg 0{,}3 = \lg 2 - \frac{t}{1620} \lg 2;$$

$$t = \frac{(\lg 2 - \lg 0{,}3)\ 1620}{\lg 2} \approx 4\ 434\ \text{роки}.$$

Відповідь. Для того, щоб з 2 г радію залишилося 0,3 г, треба, щоб пройшло 4434 роки.

■ **Приклад 5.** Напишіть рівняння ядерної реакції, яка відбувається при бомбардуванні $^{14}_{7}\text{N}$ α-частинками. Визначте, ізотоп якого елемента утворюється.

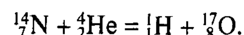
Розв'язання.



$$^{14}_{7}\text{N} + {}^{4}_{2}\text{He} = {}^{1}_{1}\text{H} + {}^{y}_{x}E;$$

$$14 + 4 = x + 1;\quad x = 17;$$

$$7 + 2 = y + 1;\quad y = 8;$$



$$^{14}_{7}\text{N} + {}^{4}_{2}\text{He} = {}^{1}_{1}\text{H} + {}^{17}_{8}\text{O}.$$

Відповідь. Після проходження ядерної реакції утворюється ізотоп Оксигену $^{17}_{8}\text{O}$.

Запитання, задачі і вправи

3.1. Коли і хто відкрив явище радіоактивності? Хто пояснив суть цього явища?

3.2. Хто і коли відкрив ядерну модель атома? Які досліди сприяли цьому відкриттю? Як розподілена маса атома між ядром і електронною оболонкою?

3.3. Дайте визначення поняттю нуклон. Що таке енергія зв'язку нуклонів у ядрі? З чим пов'язано виникнення цієї енергії?

3.4. Як пояснити, що атомні маси елементів не є цілими числами?

3.5. Поясніть, чому ядра ^{4}He дуже стабільні, а ядра ^{4}H не існують.

3.6. Обчисліть енергію зв'язку в ядрах атомів $^{4}_{2}\text{He}$ та $^{120}_{50}\text{Sn}$, якщо точні маси цих ізотопів відповідно дорівнюють 4,0026 та 119,902.

3.7. Знайдіть точну масу ізотопу $^{200}_{80}\text{Hg}$, коли відомо, що енергія зв'язку в ядрі атома Гідраргіруму дорівнює 7,91 МеВ/нуклон.

3.8. Константа розпаду радону дорівнює $2{,}0984 \cdot 10^{-6}\text{с}^{-1}$. Яку кількість α-частинок випромінює 1 г радію за 1 с? Визначте період піврозпаду радону.

3.9. Через скільки років з 10 г радіоактивного ізотопу кобальту ^{60}Co залишиться 1 г, якщо період його піврозпаду 5,3 року?

3.10. Період піврозпаду β^{+}-радіоактивного ізотопу натрію ^{24}Na дорівнює 14,8 року. Напишіть рівняння та визначте константу розпаду.

3.11. Напишіть усі відомі типи ядерних розпадів. Наведіть приклади реакцій, які відповідають кожному типу розпаду.

3.12. Чому радіоактивні ізотопи використовують для вивчення хімічних реакцій?

3.13. Поясніть, яку радіоактивність називають природною, а яку — штучною. Наведіть приклади.

3.14. Чому в природі не існує стабільних ізотопів Технецію і Прометію?

3.15. Сформулюйте закон зсуву для реакцій радіоактивного розпаду. Наведіть приклади.

3.16. Поясніть, як, знаючи період піврозпаду радіоактивного ізотопу Карбону $^{14}_{6}\text{C}$ ($T_{1/2}$ = 5570 років), вчені визначають вік археологічних знахідок.

3.17. Які реакції називаються ядерними та чим вони відрізняються від хімічних реакцій?

3.18. Який процес називають «спонтанним поділом ядер»? Для яких елементів може відбуватися цей процес? Чому під час реакцій виділяється велика кількість енергії?

3.19. Напишіть рівняння ядерного розпаду:

а) $^{152}_{62}\text{Sm}$ втрачає α-частинку;

б) $^{87}_{37}\text{Rb}$ зазнає β^{-}-розпаду;

в) $^{40}_{19}\text{K}$ схильний до *K*-захвату.

3.20. Який вид радіоактивного розпаду приводить до утворення:

а) Торію $^{234}_{90}Th$ з Урану $^{238}_{92}U$?

б) Протактинію $^{234}_{91}Pa$ з Торію $^{234}_{90}Th$?

в) Полонію $^{214}_{84}Po$ з Бісмуту $^{214}_{83}Bi$?

г) Талію $^{210}_{81}Tl$ з Бісмуту $^{214}_{83}Bi$?

3.21. Яка маса ізотопу стронцію $^{81}_{38}Sr$ залишиться через 2 доби, якщо період його півроозпаду 8,5 год, а вихідна маса дорівнювала 1,5 г?

3.22. Поясніть, який тип радіоактивного розпаду спостерігається при таких перетвореннях:

а) $^{34}_{17}Cl \rightarrow ^{34}_{16}S$;

б) $^{43}_{21}Sc \rightarrow ^{43}_{20}Ca$;

в) $^{152}_{62}Sm \rightarrow ^{148}_{60}Nd$.

3.23. Напишіть рівняння ядерних реакцій:

а) $^{10}_{5}B + ^{4}_{2}He = ^{13}_{7}N + \ldots$;

б) $^{12}_{6}C + ^{1}_{0}n = \ldots$;

в) $^{6}_{3}Li + ^{1}_{0}n = ^{4}_{2}He + \ldots$;

г) $^{89}_{35}Br = ^{1}_{0}n + \ldots$;

д) $^{27}_{13}Al + ^{4}_{2}He = ^{30}_{14}Si + \ldots$;

е) $^{12}_{6}C + ^{2}_{1}H = ^{1}_{0}n + \ldots$.

3.24. Поясніть, як добувають трансуранові елементи. Наведіть приклади синтезу $^{239}_{94}Pu$ та $^{242}_{96}Cm$.

3.25. Напишіть рівняння ядерних реакцій:

а) $^{238}_{92}U + ^{2}_{1}H = ^{238}_{93}Np + \ldots$;

б) $^{244}_{96}Cm + ^{4}_{2}He = ^{245}_{97}Bk + ^{1}_{1}H + \ldots$;

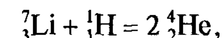
в) $^{253}_{99}Es + ^{4}_{2}He = ^{1}_{0}n + \ldots$;

г) $^{238}_{92}U + ^{16}_{8}O = 5\,^{1}_{0}n + \ldots$.

3.26. Які ядерні реакції називаються реакціями поділу? Де використовують ці реакції? Наведіть приклади.

3.27. Під час поділу одного ядра атома Урану ($^{235}_{92}U$) виділяється 200 МеВ енергії. Скільки треба спалити тонн коксу (вуглецю), щоб виділилася така сама кількість теплоти, яка виділяється при поділі 100 г $^{235}_{92}U$?

3.28. Обчисліть, яка кількість енергії виділяється внаслідок ядерної реакції



$$^{7}_{3}Li + ^{1}_{1}H = 2\,^{4}_{2}He,$$

якщо атомні маси відповідно дорівнюють, а. о. м.: 7,01655; 1,00733; 4,002997.

3.2. Будова атома

Як було вже зазначено, атоми хімічних елементів складаються з позитивно зарядженого ядра та негативно заряджених електронів, які оточують ядро. Електрони мають подвійну (корпускулярно-хвильову) природу.

Корпускулярно-хвильовий дуалізм спочатку затвердився у вченні про природу електромагнітного випромінювання. Частота випромінювання світла ν зв'язана із швидкістю ($c = 3 \cdot 10^8$ м/с та довжиною його хвилі λ) таким співвідношенням:

$$\nu = c/\lambda.$$

Енергія електромагнітного випромінювання виділяється і поглинається певними порціями — ***квантами.*** Квант світла називається ***фотоном.*** Енергія фотона дорівнює

$$E = h\lambda,$$

де h — стала Планка ($h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж $\cdot$ с).

Використовуючи рівняння Ейнштейна

$$E = mc^2,$$

можна визначити масу фотона (в даному випадку можна казати лише про масу фотона, який рухається, оскільки маса спокою фотона дорівнює нулю):

$$\lambda = \frac{h}{mc}; \quad m = \frac{h}{\lambda c}.$$

Важливим кроком на шляху до створення квантової механіки було використання принципу невизначеності В. Гейзенберга та рівняння Луї де Бройля.

Згідно з ***принципом невизначеності*** принципово неможливо одночасно з однаковим ступенем точності визначити імпульс електрона ($p = mv$) та його розташування у просторі. Математичний запис цього принципу має назву співвідношення невизначеності:

$$\Delta p_x \, \Delta x \geq h,$$

де Δp_x і Δx — відповідно похибка у визначенні складової імпульсу електрона та значення його координати по осі x. Отже, чим точніше визначено імпульс електрона, тим менш точно визначено його розташування у просторі. Саме це і призводить до того, що траєкторію електрона треба замінити ймовірністю знаходження його у певній точці простору.

Французький фізик Луї де Бройль висунув гіпотезу, згідно з якою корпускулярно-хвильова природа властива не лише фотонам, а й іншим частинкам. Довжину хвилі, за де Бройлем, для будь-якої частинки, що рухається, можна визначити, використовуючи рівняння

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

де m — маса частинки; v — швидкість руху частинки.

■ **Приклад 6.** Визначте масу фотона, якщо довжина його хвилі дорівнює $6,263 \cdot 10^{-7}$ м.

Розв'язання. Знаходимо масу фотона, що рухається, за формулою

$$m = \frac{h}{\lambda c} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{6,263 \cdot 10^{-7} \cdot 3 \cdot 10^{8}} = 3,53 \cdot 10^{-36} \text{ кг}.$$

Відповідь. Маса фотона, що рухається, з довжиною хвилі $6,263 \cdot 10^{-7}$ м, дорівнює $3,53 \cdot 10^{-36}$ кг.

■ **Приклад 7.** Визначте довжину хвилі де Бройля для електрона, якщо його швидкість дорівнює $2,5 \cdot 10^{6}$ м/с.

Розв'язання. Визначаємо довжину хвилі де Бройля для електрона за формулою

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 2,5 \cdot 10^{6}} = 2,91 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,2191 \text{ нм}.$$

Відповідь. Довжина хвилі де Бройля для електрона дорівнює 0,291 нм.

Атом може поглинати енергію у вигляді квантів світла і переходити у збуджений стан. При цьому електрон переміщується на більш віддалену від ядра орбіталь. Переходячи з більш віддаленої на більш близьку до ядра орбіталь, електрон виділяє енергію у вигляді квантів світла. Такі переходи електронів у атомах з одного енергетичного рівня на інший викликають виникнення атомних спектрів. Найпростішим є спектр атомів водню. Розташування смуг у цьому спектрі визначається співвідношенням

$$E = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right),$$

де n_1 і n_2 – відповідно квантові числа електрона, який знаходиться у вихідному та кінцевому станах, причому $n_1 < n_2$; ε_0 — діелектрична проникність вакууму ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м).

■ **Приклад 8.** Визначте енергію, яка потрібна для переходу електрона з третьої атомної орбіталі на четверту.

Розв'язання. Враховуючи, що $n_1 = 3$ та $n_2 = 4$, з наведеної вище формули одержуємо:

$$E = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 n^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = \frac{9,11 \cdot 10^{-31}(1,6 \cdot 10^{-19})^4}{8(8,85 \cdot 10^{-12})^2(6,626 \cdot 10^{-34})^2}\left(\frac{1}{9} - \frac{1}{16}\right) =$$

$$= 1,06 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

Враховуючи, що 1 Дж $= 6,24 \cdot 10^{-18}$ еВ, то $E = 1,06 \cdot 10^{-19}$Дж $= 0,66$ еВ.

Відповідь. Енергія переходу електрона з однієї орбіталі на іншу становить $E = 0,66$ еВ.

Для характеристики стану електрона в атомі у квантовій механіці використовують *чотири квантові числа*: n — головне квантове число, яке визначає енергетичний рівень та відстань до найбільш імовірної зони знаходження електрона в атомі; l — орбітальне квантове число, що визначає значення моменту кількості руху електрона; m_l — магнітне квантове число, яке визначає розташування електронних орбіталей у просторі; m_s — спінове квантове число, яке характеризує власний магнітний момент електрона. Система чотирьох квантових чисел повністю визначає стан електрона в атомі, тобто повністю описує стан електрона на певній атомній орбіталі.

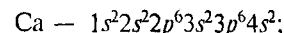
Стан електрона в атомі, коли кільком рівням відповідає однакове значення енергії, називається ***виродженим,*** а кількість рівнів з однаковою енергією — ***кратністю виродження.***

В. М. Клечковський запропонував правило для визначення розподілу електронів у атомі, виходячи з суми головного (n) та орбітального (l) квантових чисел. Заповнення електронами відповідного енергетичного рівня починається з груп, в яких значення суми ($n + l$) мінімальне. Отже, послідовність заповнення електронами енергетичних рівнів та підрівнів відбувається у порядку збільшення енергії атомних орбіталей. Цю послідовність можна подати так: $1s < 2s < 2p < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p$ і т. ін.

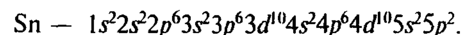
Слід враховувати, що різниця значень енергії атомних орбіталей $4s$ та $3d$, $5s$ та $4d$ й особливо $5d$ та $4f$ порівняно невелика, внаслідок чого послідовність заповнення цих рівнів інколи порушується.

■ **Приклад 9.** Напишіть електронні формули елементів з порядковими номерами 20 та 50.

Розв'язання і відповідь. Елементи, які мають порядкові номери 20 і 50, це кальцій та олово. Їхні електронні конфігурації можна зобразити так:



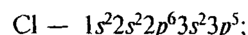
Ca — $1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$;



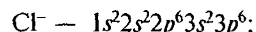
Sn — $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^2$.

■ **Приклад 10.** Напишіть електронні формули атомів Cl та Sr, а також Cl^- та Sr^{2+}.

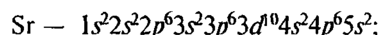
Розв'язання і відповідь. Хлор має порядковий номер 17, а Стронцій — 38. Електронні формули цих елементів такі:



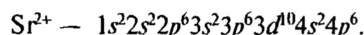
Cl — $1s^22s^22p^63s^23p^5$;



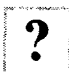
Cl^- — $1s^22s^22p^63s^23p^6$;



Sr — $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^65s^2$;



Sr^{2+} — $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^6$.



Запитання, задачі і вправи

3.29. Яку роль відіграли атомні спектри в розвитку вчення про будову атома?

3.30. Поясніть, чому спектр атома Гідрогену найпростіший з усіх атомних спектрів.

3.31. Опишіть модель атома, яку запропонував Резерфорд і вкажіть, чому ця модель суперечила уявленням класичної фізики.

3.32. Сформулюйте постулати Бора. В чому недоліки теорії Бора?

3.33. Напишіть формулу Бальмера, яка описує спектр атома Гідрогену. Поясніть, яким чином ця формула випливає з теорії Бора.

3.34. Який фізичний зміст сталої Рідберга?

3.35. В чому суть принципу «відповідності», який висунув Бор?

3.36. Що таке «боровський радіус»? Обчисліть його.

3.37. Визначте, яку енергію виділяє електрон при переході з другої на першу орбіталь в атомі Гідрогену. Якою буде довжина хвилі кванта світла, який при цьому випромінюється?

3.38. Визначте швидкість руху електрона на першій, другій та третій орбіталях атома Гідрогену.

3.39. Визначте енергію, яка потрібна для переходу електрона з другої на третю орбіталь атома Гідрогену.

3.40. Як в рівнянні де Бройля пов'язані між собою маса частинки та довжина хвилі, яка їй відповідає?

3.41. Визначте довжину хвилі фотона, якщо його частота дорівнює $1{,}3 \cdot 10^{15}$ Гц.

3.42. Визначте масу фотона, якщо йому відповідає довжина хвилі $4{,}929 \cdot 10^{-7}$ м.

3.43. Визначте довжину хвилі де Бройля для електрона з масою $9{,}11 \cdot 10^{-31}$ кг, якщо його швидкість дорівнює $7 \cdot 10^6$ м/с.

3.44. Визначте довжину хвилі де Бройля для α-частинки, якщо її маса становить $6{,}6 \cdot 10^{-27}$ кг, а швидкість — $8 \cdot 10^4$ м/с.

3.45. Визначте довжину хвилі де Бройля для часточки масою 1 г, яка рухається зі швидкістю 20 м/с.

3.46. Визначте швидкість руху електрона, якщо відповідна йому довжина хвилі де Бройля дорівнює $5{,}6 \cdot 10^{-11}$ м.

3.47. Визначте довжину хвилі для: а) електрона; б) протона; в) часточки, яка має масу 1 г (усі вони рухаються з однаковою швидкістю — 10 км/с).

3.48. Напишіть рівняння Шредінгера та поясніть, який фізичний зміст має хвильова функція.

3.49. Який набір квантових чисел потрібний для описання стану електрона в атомі?

3.50. В чому полягає суть принципу невизначеності Гейзенберга?

3.51. Тенісний м'яч летить з швидкістю 25 м/с. Чому дорівнює довжина його хвилі, якщо маса м'яча 50 г?

3.52. В чому полягає доповнювальний принцип квантової механіки?

3.53. В чому полягає відмінність понять «електронна орбіталь» та «електронна орбіта»? Яке з цих понять використовують у квантовій механіці і чому?

3.54. Що мається на увазі під поняттям «електронна хмара»? Як пов'язане це поняття з поняттям «атомна орбіталь»?

3.55. Швидкість руху електрона по першій боровській орбіті дорівнює 2187 м/с. Якою буде похибка у визначенні координати електрона, якщо припустити, що похибка у визначенні швидкості становить 1 км/с? Порівняйте цю похибку зі значенням величини першої боровської орбіти.

3.56. Чи всі електронні орбіталі мають просторову спрямованість? Які саме і з чим це пов'язано?

3.57. Які енергетичні стани називаються виродженими? Як можна зняти виродженість атомних орбіталей?

3.58. Які електронні орбіталі мають назву «проникаючі», а які — «непроникаючі» і чому?

3.59. Сформулюйте принцип Паулі, наведіть приклади та поясніть його значення для створення теоретичної моделі електронної будови атома.

3.60. Як можна обґрунтувати правило, що ємність електронного шару становить $N = 2n^2$?

3.61. Сформулюйте перше правило Гунда. Яка його роль при визначенні електронної конфігурації атомів?

3.62. Чому електронні орбіталі $2s$ та $2p$ в атомі водню мають однакову енергію, а в багатоелектронних атомах — різну?

3.63. Які елементи називаються *s*-, *p*-, *d*- та *f*-елементами?

3.64. Які елементи називаються перехідними і чому?

3.65. В якого елемента вперше починає заповнюватись *d*-, а в якого — *f*-підрівень?

3.66. Укажіть можливі та неможливі електронні конфігурації: $1s^2$, $3p^6$, $2f^1$, $3d^5$, $4g^2$, $3s^1$, $4f^{16}$, $3d^{11}$, $2p^3$. Відповідь аргументуйте.

3.67. Як змінюється екрануюча дія електронів у ряду *ns* — *np* — *nd* — *nf* та з чим це пов'язано?

3.68. Напишіть електронні формули елементів з порядковими номерами 19, 30, 37 та 55. В яких періодах розташовані ці елементи?

3.69. Чому в атома Хрому на зовнішньому $4s$-рівні знаходиться лише один електрон, а в атомів сусідніх з ним елементів — Ванадію та Мангану — по два електрони?

3.70. Напишіть електронні конфігурації атомів Хрому, Молібдену та Вольфраму. Поясніть, чому лише атом Вольфраму має на зовнішньому електронному шарі два електрони.

3.71. Назвіть елементи, в яких закінчується заповнення $3d$-, $4d$- та $5d$-орбіталей. Напишіть електронні формули цих елементів.

3.72. Сформулюйте основні принципи заповнення електронних рівнів багатоелектронних атомів.

3.73. В чому полягає відмінність електронної будови в нормальному та збудженому станах? Покажіть це на прикладі атомів Карбону, Сульфуру та Брому.

3.74. Чим відрізняється електронна будова атома від електронної будови відповідних іонів? Поясніть це на прикладах Na — Na^+, O — O^{2-}, Mn — Mn^{2+} — Mn^{4+} — Mn^{7+}.

3.75. Напишіть формули електронної структури атомів Аргентуму, Лантану, Європію, Гадолінію та Цезію.

3.3. Періодичний закон Д. І. Менделєєва

Вчення про будову атома дало змогу зрозуміти й пояснити періодичний закон та періодичну систему елементів.

Згідно з періодичним законом, який відкрив Д. І. Менделєєв, ***зміна хімічних властивостей елементів зі збільшенням їх атомної маси має періодичний характер***. Графічним відображенням періодичного закону є періодична система елементів, яка зображується у вигляді таблиці, де елементи розташовані в певному порядку у горизонтальних (періодах) та вертикальних (групах) рядах.

На початку XX ст. англійський фізик С. Мозлі показав, що точним критерієм для розташування елементів у періодичній системі є не атомна маса, а заряд ядра. Він відкрив закон: ***корінь квадратний з частоти лінії рентгенівського спектра елемента є лінійною функцією порядкового номера елемента в періодичній таблиці Д. І. Менделєєва:***

$$\nu = K(Z - a)^2,$$

де ν — частота рентгенівського випромінювання; Z — порядковий номер; K та a — константи.

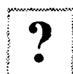
Отже, періодична зміна фізичних і хімічних властивостей елементів відбувається завдяки періодичному повторенню будови зовнішніх електронних оболонок атомів. Елементи, які мають однакову електронну структуру зовнішнього (валентного) шару, називаються ***елементами-аналогами***.

Особливо чітко періодичність зміни властивостей елементів спостерігається при розгляді закономірностей зміни перших потенціалів іонізації та енергії спорідження до електрона атомів.

Потенціалом іонізації називається енергія, яка потрібна для відривання електрона від атома з утворенням позитивно зарядженого іона (за умови, що атом знаходиться у незбудженому стані). Перший потенціал іонізації відповідає енергії, яка потрібна для відривання першого електрона, другий потенціал — енергії відривання другого електрона тощо. Кожний атом має стільки потенціалів іонізації, скільки електронів навколо ядра. Потенціал іонізації значно залежить від електронної конфігурації атома, і крива залежності першого потенціалу іонізації від порядкового номера атома має явно виражений періодичний характер.

Енергією спорідження до електрона називається енергія, яка виділяється при приєднанні електрона до нейтрального атома з утворенням іона з негативним зарядом. Ця енергія також залежить від електронної конфігурації атома і, отже, її зміна також носить періодичний характер. Треба зазначити, що енергія приєднання другого електрона до будь-якого атома завжди відбувається з поглинанням енергії.

Електронегативність — це *емпірична* величина, яка введена для оцінки здатності атома даного елемента відтягувати до себе електронну густину. Значення електронегативності елементів залежить від багатьох факторів: типу сполуки, ступеня окиснення тощо. Однак електронегативність зручно використовувати для попередньої оцінки хімічних зв'язків між елементами у різних сполуках.



Запитання і вправи

3.76. Які іони називаються ізоелектронними? Наведіть відповідні приклади.

3.77. Назвіть іони елементів IV періоду, які за електронною будовою аналогічні атому Аргону.

3.78. При якій кількості електронів на даному підрівні атом Аргону буде найстійкішим? Як це впливає на стійкість таких оболонок при заповненні в атомах енергетичних рівнів?

3.79. Поясніть особливість електронної будови атома Палладію. Чому ця особливість мало впливає на його хімічні властивості?

3.80. Які елементи називаються електронними аналогами? Покажіть відмінність між повними та неповними електронними аналогами.

3.81. Чи є атоми Фосфору та Арсену, Сульфуру та Селену повними електронними аналогами і чому?

3.82. Які атоми будуть неповними електронними аналогами для атомів Фосфору, Сульфуру та Хлору?

3.83. Для яких елементів — лантаноїдів чи актиноїдів — енергетична різниця між $(n-2)f$- та $(n-1)d$-орбіталями буде менша? Як це впливає на властивості відповідних елементів?

3.84. Скільки електронів може знаходитися на g-підрівні? Чи використовується цей підрівень для опису незбудженого стану будь-яких елементів періодичної системи?

3.85. Для елемента з яким порядковим номером можна припустити початок заповнення g-підрівня?

3.86. Напишіть електронну будову атомів з порядковими номерами 105, 110 та 112. З якими відомими елементами вони повинні мати подібні властивості?

3.87. Назвіть елементи, електронні конфігурації яких описано електронними формулами $1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$, $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^55s^1$.

3.88. Напишіть формули електронної структури іонів Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cr^{3+} та Fe^{2+}.

3.89. У чому полягає суть пропозиції Д. І. Менделєєва щодо класифікації хімічних елементів? Як учений передбачив властивості невідомих елементів?

3.90. Сформулюйте закон Мозлі. Поясніть, як цей закон дав змогу визначити загальну кількість елементів між Гідрогеном та Ураном.

3.91. За яким принципом елементи поєднують у періоди та групи? Яка підгрупа називається головною, а яка — побічною?

3.92. В чому виявляється подібність елементів, що розташовані в періодичній таблиці по вертикалі, горизонталі та діагоналі? Чим пояснюється така подібність?

3.93. Поясніть суть явища вторинної періодичності.

3.94. Чим зумовлюється і в чому виявляється вторинна періодичність?

3.95. Як змінюються радіуси елементів у періодах та групах?

3.96. Який зміст вкладається в поняття «d-стиснення»? Атом якого елемента — калію чи міді — має більший радіус?

3.97. Поясніть суть терміну лантаноїдне стиснення. Як воно впливає на властивості елементів, що розташовані після Лютецію?

3.98. Поясніть, чому металічні властивості калію виявляються сильніше, ніж у цинку?

3.99. Які іони мають таку саму електронну будову, як і атом Неону? Які їх розміри порівняно з атомом Неону?

3.100. В якому періоді повинно початися заповнення $5g$-підрівня та яка максимальна кількість електронів може знаходитися на цьому підрівні?

3.101. Скільки елементів повинно міститися в VII періоді після повного його завершення? Який порядковий номер повинен мати елемент, який буде завершувати цей період?

3.102. Як пояснити чисельну різницю між іонними, ковалентними, металевими та вандерваальсівськими радіусами? Який фізичний зміст вкладено у ці поняття? Як визначити значення цих радіусів?

3.103. Назвіть фактори, від яких залежить значення потенціалу іонізації атома елемента. Чи можна обчислити потенціал іонізації?

3.104. Поясніть нерівномірність зміни значень першого потенціалу іонізації для елементів II періоду:

E	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
I, eB	5,39	9,32	8,29	11,26	14,53	13,61	17,42	21,56

3.105. Як змінюється величина першого потенціалу іонізації у групі?

3.106. Як пояснити велику різницю між значеннями першого та другого потенціалів іонізації атома Натрію? Чи буде така різниця між першим та другим потенціалами іонізації для атома Магнію?

3.107. Що таке ефективний заряд ядра атома? Поясніть зміну цієї величини для елементів II періоду:

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1,26	1,66	1,56	1,82	2,07	2,00	2,28	2,526

3.108. Чим зумовлюється близькість потенціалів іонізації атомів Цирконію та Гафнію?

3.109. Проаналізуйте зміну першого потенціалу іонізації для *d*- та *p*-елементів.

3.110. Поясніть, чому при втраті електрона *s*- та *p*-елементами іон набирає електронну конфігурацію попереднього елемента, а при втраті електрона *d*-елементами утворюються специфічні електронні конфігурації.

3.111. Дайте визначення енергії спорідження електрона.

3.112. Як пояснити, що більшість нейтральних атомів мають позитивну величину спорідження до електрона?

3.113. Чому спорідження до електрона збільшується при переході від Нітрогену до Оксигену і Флуору, але різко зменшується при переході від Флуору до Неону?

3.114. Чому для атомів лужних металів величина спорідження до електрона позитивна, а для атомів лужноземельних металів — негативна?

3.115. Що називається абсолютною та відносною електронегативністю?

3.116. В яких випадках доцільно використовувати поняття «електронегативність»? Чи існує зв'язок між потенціалами іонізації та енергією спорідження до електрона з електронегативністю?

3.117. Який елемент має найбільше значення електронегативності? Як пояснити те, що цей елемент не має максимальної енергії спорідження до електрона?

3.118. В чому принципові недоліки визначення поняття електронегативності? Скільки різних систем електронегативностей існує та в чому їх відмінність? Наведіть приклади.

Глава 4
ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК ТА БУДОВА РЕЧОВИНИ

4.1. Основні типи хімічного зв'язку

Для характеристики стану атомів у молекулі використовують поняття валентність та ступінь окиснення.

Валентність — це здатність атомів хімічного елемента сполучатися з певною кількістю атомів іншого елемента. Кількісно валентність визначається числом атомів одновалентного елемента, яка сполучається з одним атомом іншого елемента.

Ступінь окиснення — це умовний електричний заряд, який мав би даний атом, якби валентні електрони повністю змістилися до більш електронегативного атома. Визначаючи ступінь окиснення, припускаємо, що молекула складається з простих (одноатомних) іонів.

■ **Приклад 1.** Визначте валентності та ступені окиснення елементів у сполуках CrO_3, CH_4, CH_2Cl_2.

Розв'язання і відповідь. У сполуці CrO_3 валентність Хрому дорівнює шести, Оксигену — двом, ступінь окиснення, відповідно — $+6$ та -2. В сполуках CH_4 та CH_2Cl_2 Карбон чотиривалентний, а Гідроген і Хлор — одновалентні. Гідроген в обох сполуках має ступінь окиснення $+1$, Хлор має ступінь окиснення -1. Ступінь окиснення Карбону в CH_4 дорівнює -4, а в CH_2Cl_2 — 0.

Атоми, іони, молекули сполучаються між собою завдяки дії сил хімічного зв'язку. Розрізняють три основних типи хімічного зв'язку: іонний, ковалентний та металічний. Основою такого поділу на типи є особливості розподілу електронної густини в молекулах. Тип хімічного зв'язку в конкретній хімічній сполуці залежить від здатності атомів, які входять до її складу, віддавати чи приєднувати електрони.

Ковалентний зв'язок виникає тоді, коли електронні хмари не спарених електронів різних атомів, які входять до складу молекули, перекриваються. Ковалентний зв'язок утворюється при взаємодії атомів неметалів, а також атомів металів у вищих ступенях їх окиснення з атомами неметалів. Розрізняють полярний та неполярний ковалентний зв'язок.

Іонний зв'язок – це зв'язок, коли електрони одного атома переходять до іншого атома, а іони з протилежними зарядами, які утворилися внаслідок такого переходу, взаємодіють за рахунок кулонівських сил. Іонний зв'язок виникає при взаємодії атомів типових металів з атомами активних неметалів.

■ **Приклад 2.** Як змінюється характер хімічного зв'язку в такому ряду сполук: Na_2O — MgO — Al_2O_3 — SiO_2 — P_2O_5 — SO_3 — Cl_2O_7?

Розв'язання і відповідь. При переміщенні у періоді зліва направо іонний тип зв'язку перетворюється на ковалентний, причому полярність зв'язку Е—О постійно зменшується. Отже, в оксидах Na_2O, MgO, Al_2O_3 зв'язок іонний, а в решті — ковалентний.

Характеристикою здатності атома притягувати до себе електронну пару є його *електронегативність.* Електронна пара зміщується у напрямі того атома, який має більшу електронегативність (χ). Чим більша різниця електронегативностей атомів, тим більший ступінь ковалентності зв'язку.

Запитання, задачі і вправи

4.1. Поясніть, який тип хімічного зв'язку називається іонним, а який — ковалентним. Які три основні ознаки характеризують кожний тип хімічного зв'язку? Наведіть приклади.

4.2. Що є основою утворення будь-якого хімічного зв'язку? Якими енергетичними змінами супроводиться утворення хімічного зв'язку?

4.3. Поясніть, який тип хімічного зв'язку наявний у молекулах таких речовин: KCl, H_2O, NH_3, HCl, SiO_2, PbO_2, BaO_2.

4.4. Чим відрізняються поняття «ступінь окиснення» та «валентність»? Як визначити ці величини? Наведіть приклади.

4.5. Яка сполука має найбільший іонний зв'язок: NaH, HF, HI, NaF, Na_2S, Al_2S_3?

4.6. Чи збігається ступінь окиснення елемента з ефективним зарядом ядра? Чому?

4.7. Порівняйте числові значення ступенів окиснення і валентностей для таких сполук: NH_4Cl, N_2H_4, $Fe(CO)_5$, CO, HNO_3, $Cr(C_6H_6)_2$.

4.8. Визначте ступені окиснення і валентність елементів у $K_3Al(OH)_6$, $K_2[PtCl]_6$, $Cr[(NH_3)_6]Cl_3$, $Cr[(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$, $UO_2(NO_3)_2$.

4.9. Як змінюється характер хімічного зв'язку в ряду: $NaCl$, $MgCl_2$, $AlCl_3$, $SiCl_4$, PCl_5, SCl_2, Cl_2?

4.10. Який зв'язок виявлятиме більш іонний характер у кальцій сульфаті?

4.11. В якій сполуці зв'язок елемент — кисень буде найбільш іонним, а в якій – найменш іонним: CaO, CO_2, MgO, SO_2, Al_2O_3, P_2O_3, NO, BaO, P_2O_5?

4.12. В яких сполуках Флуору зв'язок Флуор — елемент матиме іонний характер: NaF, MgF_2, AlF_3, CF_4, BaF_2, NF_3, F_2O, CrF_3?

4.13. Визначте ступінь окиснення та валентність Нітрогену в сполуках: HNO_3, HNO_2, N_2, N_2H_4, N_2, NH_2OH.

4.14. Запишіть у порядку зростання ступеня іонності зв'язку B—Cl, Na—Cl, Ca—Cl, Be—I, Zn—Cl, H—Cl, P—Cl.

4.15. Поясніть зміну ступеня іонності зв'язку в сполуках HF, HCl, HBr, HI.

4.16. У бік якого атома буде зміщена електронна пара у таких сполуках: H_2O, SO_2, F_2O, CaH_2, CH_4, SiH_4, NaH?

4.2. Ковалентний зв'язок. Метод валентних зв'язків. Гібридизація. Дипольні моменти

При утворенні молекул хімічних сполук електронна густина часто зміщується у бік більше електронегативного атома, внаслідок чого утворюються *полярні молекули (диполі).* Мірою полярності молекули є її дипольний момент μ, добуток довжини диполя l на заряд електрона ($1{,}61 \cdot 10^{-19}$ Кл). Дипольний момент молекули приблизно має значення 10^{-29} Кл · м. Його найчастіше вимірюють у дебаях D ($1D = 3{,}33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м).

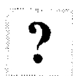
Для двохатомних молекул величина дипольного моменту зумовлюється характером атомів, які входять до їхнього складу. В молекулах типу A_2 центри позитивних і негативних зарядів збігаються. Такі молекули неполярні. У молекулах типу AB зв'язок має полярний характер і самі молекули завжди полярні. В багатоатомних молекулах типів AB_2, AB_3, AB_4 та ін. полярність зв'язку $A - B$ не завжди призводить до полярності молекули в цілому. Полярність молекули в цьому випадку істотно залежить і від її просторової конфігурації.

У симетричних молекулах — AB_2 (лінійна з атомом A у центрі), AB_3 (форма правильного трикутника з атомом A у центрі), AB_4 (тетраедр або правильний квадрат з атомом A у центрі) — дипольні моменти зв'язків AB взаємно компенсують один одного, внаслідок чого сумарний дипольний момент таких молекул дорівнює нулю. В несиметричних молекулах (наприклад, кутовій AB_2, трикутній піраміді AB_3 з атомом A у вершині та ін.) взаємної компенсації дипольних моментів не відбувається, і молекула в цілому полярна. Отже, на основі

експериментального визначення дипольних моментів молекул можна зробити висновки про їхню будову.

■ **Приклад 3.** Дипольні моменти молекул HCl і HI відповідно дорівнюють $3{,}44 \cdot 10^{-30}$ та $1{,}27 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. Яка з цих молекул має більш іонний зв'язок?

Розв'язання і відповідь. У молекулі HCl зв'язок більше іонний, тому що її дипольний момент більший.



Запитання і задачі

4.17. У бік якого елемента зміщені загальні електронні пари в сполуках F_2O, Na_2O, H_2O, WO_3, SO_3, CH_4, SiH_4?

4.18. Чи матимуть дипольний момент молекули N_2, O_2, CH_4, NF_3, NO, HCl? Дайте аргументовані пояснення.

4.19. Чи обов'язково поляризація зв'язку зумовлює наявність у молекулі дипольного моменту? Наведіть приклади.

4.20. Дипольний момент молекули CO_2 дорівнює нулю, а молекули SO_2 — $5{,}4 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. Як це пояснити?

4.21. Дипольні моменти молекул H_2O та H_2S відповідно дорівнюють $6{,}15 \cdot 10^{-30}$ та $3{,}11 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. В якій молекулі зв'язок більш полярний?

4.22. Поясніть зменшення дипольних моментів у молекулах галогеноводневого ряду:

	HF	HCl	HBr	HI
$\mu \cdot 10^{-30}$, Кл · м	5,81	3,44	2,54	1,27

4.23. Яка з молекул (BF_3, NF_3 чи PF_3) має нульовий дипольний момент і чому?

4.24. Дипольні моменти молекул CO_2 та CS_2 дорівнюють нулю. Чи дорівнюватиме нулю дипольний момент молекули COS?

4.25. Довжина диполя молекули HCl дорівнює $0{,}22 \times 10^{-10}$ м. Визначте дипольний момент.

4.26. Дипольні моменти молекул HI і HCN дорівнюють відповідно 0,42 та 2,9D. Знайдіть довжину диполів.

4.3. Ковалентний зв'язок. Метод валентного зв'язку. Метод молекулярних орбіталей

Оскільки точний розв'язок рівняння Шредінгера для молекул неможливий, існує два наближених методи розрахунку електронної густини в молекулах: метод валентних зв'язків (ВЗ) та метод молекулярних орбіталей (МО).

У методі ВЗ припускають, що ковалентний зв'язок здійснюється парою електронів з протилежними спінами, які локалізовані між двома атомами. Утворення ковалентного зв'язку відбувається у тому напрямі, в якому можливість перекривання атомних орбіталей атомів, що взаємодіють, максимальне. Для пояснення геометричної структури молекул у методі ВЗ використовується уявлення про виникнення гібридних електронних орбіталей центрального атома, які утворюються внаслідок взаємного змішування (усереднення) атомних орбіталей. Форма гібридної орбіталі залежить від характеру гібридизації, але гібридні орбіталі завжди витягнуті у напрямі до атомів, що взаємодіють. Це сприяє збільшенню перекривання з електронними хмарами останніх та зміцненню хімічних зв'язків.

Найчастіше зустрічаються такі типи гібридизації: sp — лінійна молекула (в сполуках C_2H_2, BeF_2 та ін.); sp^2 — плоска тригональна молекула (в сполуках C_2H_4, BF_3, SO_3 та ін.); sp^3 — тетраедрична молекула (в сполуках CH_4, NH_4^+, BeF_4^{2-} та ін.).

Р. Гіллеспі запропонував теорію, яка дає змогу пояснити та передбачити форму молекул. Просторова будова молекули визначається загальною кількістю електронних пар, як тих, що *беруть участь в утворенні хімічного зв'язку, так і* незв'язуючих. Ця теорія називається методом відштовхування електронних пар валентної оболонки (ВЕПВЕ). Сумарне число неподільних електронних пар центрального атома та інших атомів, пов'язаних з центральним, називається *стеричним числом.* Виходячи з вимоги максимальної віддаленості локалізованих валентних пар центрального атома одна від одної та симетричного їх розташування, можна передбачити геометричну форму молекули (табл. 4.1).

■ **Приклад 4.** Поясніть просторову будову молекули берилій хлориду $BeCl_2$.

Розв'язання. Електронна конфігурація Be — $1s^22s^2$. При збудженні один з s-електронів переходить у p-стан: Be* — $1s^22s^12p^1$. Отже, при утворенні хімічного зв'язку відбувається sp-гібридизація. Обидві гібридні орбіталі спрямовані одна щодо одної під кутом 180°.

Відповідь. Молекула берилій хлориду $BeCl_2$ є лінійною.

■ **Приклад 5.** На основі методу ВЕПВЕ поясніть просторову структуру молекули XeF_4.

Розв'язання. В молекулі XeF_4 центральний атом Ксенону має дві неподільні електронні пари та зв'язаний з чотирма атомами Флуору, тобто стеричне число дорівнює 6. Обидві неподільні електронні пари спрямовані до вершини октаедра.

Відповідь. Молекула XeF_4 має форму плоского квадрата.

Таблиця 4.1

Геометричні форми молекул на основі теорії ВЕПВЕ

Стеричне число	Розташування електронних пар	Кількість α-зв'язків	Кількість неподільних електронних пар	Геометрична форма молекули	Приклад
2	Лінійне	2	0	Лінійна: EA_2	$BeCl_2$, CO_2, $Ag(NH_3)_2^+$
3	Плоский трикутник	3	0	Плоский трикутник: AX_3	BCl_3, SO_3, NO_3^-
		2	1	Кутова: AX_2E	$SnCl_2$, SO_2, NO_2^-
4	Тетраедр	4	0	Тетраедр AX_4	CH_4, NH_4^+, SO_4^{2-}
		3	1	Тригональна піраміда: AX_3E	NH_3, PF_3, ClO_3^-
		2	2	Кутова: AX_2E_2	H_2O, SCl_2, ClO_2^-
5	Тригональна біпіраміда	5	0	Тригональна біпіраміда: AX_5	PCl_5, $TaCl_5$
		4	1	Деформований тетраедр: AX_4E	$TeCl_4$, SF_4, $IO_2F_2^-$
		3	2	Т-подібна форма: AX_3E_2	ClF_3, $BrCl_3$
		2	3	Лінійна: AX_2E_3	ICl_2^-, I_3^-, XeF_2
6	Октаедр	6	0	Октаедр: AX_6	PF_6^-, AlF_6^{3-}, SbF_6^-
		5	1	Квадратна піраміда: AX_5E	IF_5, ClF_5, $SbCl_5^{2-}$
		4	2	Плоский квадрат: AX_4E_2	ICl_4^-, BrF_4^-, XeF_4

Метод ВЗ широко використовують хіміки. Він досить наочний, дає змогу зрозуміти, чому атоми різних елементів утворюють неоднакову кількість ковалентних зв'язків, добре пояснює спрямованість ковалентного зв'язку, структуру і властивості багатьох простих речовин та хімічних сполук. Однак у деяких випадках метод ВЗ не може пояснити природу утворених зв'язків, властивості й будову молекул або його висновки суперечать досліду. З точки зору методу ВЗ незрозумілим є стійкість молекул та іонів з непарним числом електронів (NO, ClO_2), він призводить до хибних висновків при розгляді молекули кисню (не може пояснити її парамагнітність) тощо.

Для пояснення структури і властивостей молекул нині широко використовують метод МО, який розглядає молекулу як одне ціле. Подібно до того, як в атомі електрон рухається по атомних орбіталях, у молекулі електрони рухаються по молекулярних орбіталях. Стан електрона в молекулі визначається чотирма молекулярними квантовими числами: n, λ, m_l та m_s. Розподіл електронів у молекулі по молекулярних орбіталях відбувається відповідно до фундаментальних принципів: принципу мінімальної енергії, принципу Паулі та урахування правила Гунда. Найпоширенішим способом будови молекулярних орбіталей є метод лінійної комбінації атомних орбіталей, який скорочено позначають як метод МО-ЛКАО.

Кількість молекулярних орбіталей дорівнює кількості атомних орбіталей. У методі МО розрізняють зв'язуючі, розпушувальні та незв'язуючі молекулярні орбіталі. Молекула буде стійкою тоді, коли кількість електронів на зв'язуючих молекулярних орбіталях більша за кількість електронів на розпушувальних молекулярних орбіталях. Згідно з методом МО хімічний зв'язок може утворюватися й одним електроном, якщо він знаходиться на зв'язуючій орбіталі. Якщо на молекулярних орбіталях знаходиться непарна кількість електронів, то молекула буде парамагнітною, а якщо всі електрони спарені — діамагнітною.

■ **Приклад 6.** Поясніть з точки зору МО утворення молекулярного іона H_2^-.

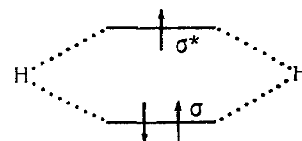


Рис. 3.1. Енергетична діаграма молекулярних орбіталей для молекулярного іона H_2^-

Розв'язання. З двох атомних орбіталей атомів Гідрогену в молекулярному іоні H_2^- утворюються дві молекулярні орбіталі: одна зв'язуюча σ та одна розпушувальна σ*. На цих молекулярних орбіталях знаходяться три електрони (рис. 3.1). Отже, електронна конфігурація іона в основному стані — $(\sigma_{1s})^2 (\sigma^*_{1s})^1$, тобто на зв'язуючій орбіталі знаходяться два електрони, а на

розпушувальній — один. Звідси випливає, що молекулярний іон H_2^- повинен бути стійким, кратність зв'язку в ньому дорівнює 0,5. Оскільки є один неспарений електрон, молекулярний іон H_2^- парамагнітний.

■ **Приклад 7.** Поясніть збільшення енергії зв'язку при виділенні одного електрона з молекули фтору F_2.

Розв'язання. Молекула фтору F_2 має електронну структуру $(\sigma_{1s})^2 (\sigma^*_{1s})^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p}, \pi_{2p_y})^4 (\pi^*_{2p_x}, \pi^*_{2p_y})^4$, кратність зв'язку дорівнює одиниці. Якщо молекула F_2 втрачає один електрон, то він переміщається з розпушувальної орбіталі. Кратність зв'язку при цьому збільшується до 1,5, відповідно збільшується й енергія зв'язку. Це і пояснює, чому енергія зв'язку в молекулярному іоні F_2^+ більша, ніж у молекулі F_2.

? *Запитання, задачі і вправи*

4.27. Дайте характеристику орбіталей σ-, π- та δ-типу.

4.28. Які є типи хімічного зв'язку при кратності зв'язку, що дорівнює один, два, три?

4.29. Сформулюйте основні положення методу ВЗ.

4.30. Чому атом Сульфуру здатний утворювати зв'язки з шістьма атомами Флуору (SF_6), а атом Оксигену — лише з двома (OF_2)?

4.31. Сформулюйте основні положення методу МО.

4.32. Чому останнім часом метод МО застосовується більш широко, ніж метод ВЗ?

4.33. Яка відмінність між атомними та молекулярними орбіталями?

4.34. Як визначити порядок зв'язку для двохатомних молекул з точки зору методів ВЗ та МО?

4.35. Дайте визначення поняття насиченості ковалентного зв'язку. Поясніть це з точки зору методу ВЗ.

4.36. Поясніть, чому існує молекула SF_6, але не існує молекули SH_6.

4.37. Що мають на увазі, коли кажуть про спрямованість хімічного зв'язку? Як це пояснити з точки зору методу ВЗ?

4.38. Сформулюйте основні положення методу гібридизації. Які орбіталі можуть, а які не можуть зазнавати гібридизації? Наведіть приклади.

4.39. Які типи гібридних орбіталей можливі для атомів, що мають електрони на *s*- та *p*-валентних оболонках? Наведіть приклади.

4.40. Покажіть, які типи гібридних орбіталей можливі при наявності в атомах електронів на *d*-, *s*- та *p*-орбіталях. Яка геометрична конфігурація молекул можлива для кожного з цих випадків? Наведіть приклади.

4.41. Чому при утворенні хімічного зв'язку використання хімічних орбіталей виявляється більш енергетично вигідним, ніж звичайні атомні орбіталі?

4.42. Поясніть, чому молекули BF_3 та NF_3 мають різні (які саме) форми.

4.43. Молекули NH_3, NF_3 та NCl_3 мають форму піраміди. Яку форму має молекула $N(SiH_3)_3$? Чому?

4.44. Поясніть, чому молекула H_2O — плоска, а молекула CO_2 — лінійна.

4.45. Поясніть, чому в молекулах H_2O та NH_3 валентні кути H-*E*-H відповідно дорівнюють 104,5 та 107,3°.

4.46. Поясніть, чому в ряду H_2O — H_2S — H_2Se — H_2Te та NH_3—PH_3—AsH_3 валентний кут H—*E*—H поступово наближається до прямого.

4.47. Чи однакова геометрична конфігурація таких молекул: BCl_3, PCl_3, ICl_3, $TiCl_3$, $CrCl_3$? Яку саме конфігурацію мають ці молекули та чому?

4.48. Як і чому змінюється геометрична конфігурація часточок при перетворенні від BF_3 до BF_4^- та від NH_3 до NH_4^+?

4.49. Сформулюйте основні положення моделі відштовхування електронних пар валентної оболонки Гіллеспі (ВЕПВО). Покажіть на прикладах, як ця теорія допомагає передбачати геометрію молекул та іонів.

4.50. Як з точки зору моделі ВЕПВО передбачити будову таких молекул: XeF_6, PF_5, SF_4, ClF_3, OF_2?

4.51. Користуючись методом ВЕПВО складіть геометричну форму таких молекул: PCl_3, CO_2, SO_2, H_2Te.

4.52. Яка геометрична будова комплексного іона $TeCl_6^{2-}$? Чи узгоджується будова цього іона з передбаченням методу ВЕПВО і чому?

4.53. Молекула BF_3 має форму правильного трикутника, а молекула NH_3 має форму трикутної піраміди. Яку форму матиме сполука H_3NBF_3?

4.54. Поясніть, чому молекула NH_3 має більший дипольний момент, ніж молекула NF_3.

4.55. У молекулі P_4 атоми Фосфору розміщені у вершинах правильного тетраедра. Поясніть будову цієї молекули з точки зору методу ВЗ. В якому стані гібридизації перебувають атоми Фосфору?

4.56. Як теорія ВЗ пояснює, що *p*-елементи парних груп часто мають валентність, яка передається парним числом, а елементи непарних груп — непарним?

4.57. Чому для атомів Фосфору, Сульфуру та Хлору максимальна валентність збігається з номером групи, а для атомів Нітрогену, Оксигену та Флуору вона менша за номер групи?

4.58. Чи можуть електрони, які перебувають на передостанній та третій зовні електронних оболонках, брати участь в утворенні хімічних зв'язків? Відповідь обгрунтуйте.

4.59. Яку максимальну валентність можуть мати атоми Карбону, Нітрогену та Бору? Чому атоми Силіцію, Фосфору та Алюмінію можуть мати більшу валентність?

4.60. Які хімічні зв'язки називають донорно-акцепторними? Наведіть приклади сполук, в яких атоми сполучені за допомогою донорно-акцепторного зв'язку.

4.61. На прикладах гомоядерних молекул II періоду поясніть описання молекулярних структур за допомогою методів ВЗ та МО.

4.62. Які молекулярні орбіталі називають зв'язуючими, розпушувальними та незв'язуючими? Наведіть приклади молекул сполук, які мають такі типи молекулярних орбіталей.

4.63. Чому не може існувати молекула He_2, але можливе існування молекулярного іона He_2^+?

4.64. Порівняйте значення методу гібридизації орбіталей для опису молекули з точки зору методів МО та ВЗ.

4.65. Які структури називають резонансними? Який з методів, МО чи ВЗ, використовує поняття резонансу?

4.66. Поясніть з точок зору методів МО та ВЗ, чому енергія зв'язку в молекулі H_2 більша, ніж у молекулі Li_2.

4.67. Атом Бору в молекулі BF_3 тривалентний. Чому в молекулі B_2 не утворюється потрійний зв'язок?

4.68. Чому молекула O_2 парамагнітна в основному стані? Чи будуть парамагнітними молекулярні іони O_2^+ та O_2^{2+}?

4.69. Чи можна за допомогою методу ВЗ пояснити парамагнітність молекули O_2?

4.70. В якій молекулі треба очікувати більшу енергію зв'язку: N_2 чи NO і чому?

4.71. Як з точки зору методів ВЗ та МО можна пояснити більшу міцність зв'язку Карбон—Оксиген у молекулі CO, ніж у молекулі CO_2?

4.72. Електронегативність кисню за Полінгом дорівнює 3,5, а вуглецю 2,5. Поясніть, чому в молекулі CO негативний заряд має атом вуглецю.

4.73. Чому, незважаючи на велику різницю в електронегативностях атомів Карбону ($\chi_C = 2{,}5$) та Флуору ($\chi_F = 4{,}0$), молекула CF_4 — неполярна?

4.74. Як, використовуючи методи ВЗ та МО, пояснити полярність зв'язку?

4.75. Який порядок зв'язків у молекулі бензолу між атомами Карбону? Як це пояснити з точки зору методів МО та ВЗ?

4.76. Чим відрізняються діаграми молекулярних орбіталей молекул CO і N_2?

4.77. Побудуйте енергетичну діаграму молекулярних орбіталей LiH. На її прикладі поясніть, які молекулярні орбіталі називаються зв'язуючими, розпушувальними та незв'язуючими.

4.78. Порівняйте можливості методів ВЗ і МО для опису молекулярних структур.

4.79. Які часточки називають вільними радикалами? Наведіть приклади.

4.80. Чи є вільними радикалами такі молекули: $CrCl_3$, $FeCl_3$ та $CuCl_2$?

4.81. При утворенні хімічного зв'язку ядра атомів наближаються один до одного. Чому вони не зливаються?

4.82. Чому одинарний зв'язок буває лише σ-типу? Коли утворюється π-зв'язок?

4.83. Поясніть, чому молекула NO на відміну від молекули NO_2 набагато менш схильна до димеризації.

4.84. Складіть діаграми молекулярних орбіталей молекул HCl та BF_3.

4.85. Використовуючи метод МО, розгляньте можливість існування таких часточок: HeH, HeF, H_2^-, H_2^+, B_2^+, B_2^-, Li_2, Be_2^+, O_2^{2-}, O_2^{2+}.

4.86. Поясніть, чому вилучення одного електрона зменшує міцність зв'язку в молекулі N_2, але збільшує її в молекулах O_2 та F_2.

4.87. Поясніть, чому при вилученні електрона від молекули Флуору спостерігається значніше зміцнення зв'язку, ніж при вилученні електрона від молекули Оксигену.

4.88. Відомо, що при вилученні електрона від молекули Флуору або Оксигену зв'язок зміцнюється. Чому ж тоді Флуор і Оксиген існують у вигляді молекул, а не у вигляді іонів?

4.89. Відомо, що існують молекули Li_2, Na_2, K_2, Rb_2. Чи може існувати молекула LiRb? Відповідь обгрунтуйте.

4.90. Складіть діаграми молекулярних орбіталей для NF, NF^+ та NF^-. Яка з цих часточок має парамагнітні властивості?

4.91. Визначте кількість і форму молекулярних орбіталей молекули берилій гідриду та побудуйте діаграму молекулярних рівнів цієї молекули. Яку форму має молекула BeH_2?

4.92. Порівняйте можливості методів МО і ВЗ для опису молекул, що мають багатоцентрові зв'язки.

4.93. Поясніть утворення π-дативного зв'язку. Наведіть приклади. Який із методів — МО або ВЗ можна використати для цих пояснень?

4.94. Чому молекули N_2 та O_2 стійкі, а молекули P_2 та S_2 схильні до полімеризації?

4.95. Поясніть, чому молекули C_2H_6 та B_2H_6 мають різну просторову будову й різні типи зв'язків.

4.96. Поясніть причину зменшення довжини зв'язку зі збільшенням його кратності.

4.97. Поясніть, чому енергія подвійного зв'язку менша за подвоєну енергію одинарного зв'язку. Яке буде співвідношення між значеннями енергій потрійного зв'язку та потроєною енергією одинарного зв'язку?

4.98. Як пояснити, що енергія зв'язку H—F більша за енергію зв'язків H—H та F—F ?

4.99. Поясніть будову молекули метану з точки зору методів МО та ВЗ.

4.100. Які властивості повинні мати молекули типових донорів та акцепторів, якщо їх розглядати з точки зору методу ВЗ?

4.101. Чому іони Be^{2+} більше здатні до комплексоутворення, ніж іони Ca^{2+}?

4.102. Поясніть з точки зору методу ВЗ характер хімічних зв'язків у молекулах $Fe(CO)_5$ та $Cr(NH_3)_6Cl_3$.

4.103. Поясніть, чому в карбонільних та ціанідних комплексах стабілізується низький ступінь окиснення центрального іона.

4.4. Іонний зв'язок. Поляризація іонів

Під час взаємодії атомів, які великою мірою відрізняються за електронегативністю, утворюється іонний зв'язок. На відміну від ковалентного іонний зв'язок не має спрямованості та насиченості. Відсутність таких властивостей призводить до того, що кожний іон оточений максимальною кількістю іонів, які мають протилежний знак. Тому всі іонні

сполуки в твердому агрегатному стані мають іонну кристалічну гратку. При цьому протилежно заряджені іони впливають один на одного, тобто іони поляризуються. Отже, електрони зміщуються з зовнішньої оболонки щодо ядра. Поляризація іонів приводить до зменшення ступеня іонності зв'язку та до збільшення ковалентної складової.

Процес поляризації — двобічний. Поряд з поляризацією іонів спостерігається їх поляризуюча дія на сусідні іони.

Експериментально встановлено, що:

1) аніони деформуються більше, ніж катіони;

2) для катіонів з однаковими радіусами поляризованість іонів із інертногазовою оболонкою менша, ніж для іонів з недобудованою 18-електронною оболонкою, які, в свою чергу, деформуються менше, ніж іони з 18-електронною оболонкою;

3) поляризованість іонів зменшується зі збільшенням їх позитивного заряду при однаковій будові зовнішньої електронної оболонки, наприклад, поляризованість зменшується у ряду $Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+}$;

4) для іонів, які мають однакові заряд та будову зовнішнього електронного шару, деформованість збільшується зі збільшенням іонного радіуса.

Поляризуюча дія іонів зростає:

1) зі збільшенням їхнього заряду, наприклад, поляризуюча дія збільшується у ряду $Na^+ < Ca^{2+} < Y^{3+}$;

2) зі зменшенням радіуса (отже, у ряду $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$, найменше деформуються іони літію);

3) деформуюча дія катіона збільшується при перетворенні від іонів із 8-електронним шаром до іонів із незавершеним шаром, особливо до іонів із завершеною 18-електронною оболонкою. Тому, порівнюючи іони однакового радіуса та заряду (Ca^{2+}, Mn^{2+} та Zn^{2+}), можна сказати, що перші мають меншу поляризуючу дію, ніж іони Mn^{2+}, а найбільшу — матимуть іони Zn^{2+}.

Деформованість однозарядних аніонів зростає в ряду: $ClO_4^- < F^- < NO_3^- < H_2O < OH^- < CN^- < Cl^- < Br^- < I^-$.

■ **Приклад 8.** Поясніть різне забарвлення таких сполук: CuF_2 — біле, $CuCl_2$ — жовте, $CuBr_2$ — чорне.

Розв'язання і відповідь. Електронні орбіталі аніона з більшим радіусом деформуються легше. Колір речовини зумовлюється поглинанням світла у видимій ділянці спектра світла, а поглинання світла пов'язано зі збудженням зовнішніх електронів. Якщо іони не поляризовані, то для збудження електронів потрібна більша енергія (ультрафіолетова частина). Якщо іони поляризовані, то для збудження електронів потрібна менша енергія (видима частина спектра), внаслідок чого речовина має певне забарвлення.

■ **Приклад 9.** Поясніть зниження температури плавлення солі CuCl (430 °C) порівняно з температурою плавлення солі NaCl

(810 °C), незважаючи на те, що радіуси іонів Na^+ та Cu^+ однакові (0,098 нм).

Розв'язання і відповідь. Іони Cu^+, які мають 18-електронну оболонку, виявляють сильнішу поляризуючу дію на іони Cl^-, ніж іони Na^+, які мають 8-електронну інертногазову оболонку. Тому електростатична взаємодія в CuCl виявляється меншою, ніж у NaCl, що призводить до зниження температури плавлення.

? *Запитання, задачі і вправи*

4.104. Поясніть, чому при кімнатній температурі іонні сполуки існують у вигляді іонних кристалів, а не у вигляді окремих молекул.

4.105. Як визначити сталу Маделунга і чому вона однакова для NaCl та MgO?

4.106. Поясніть основну ідею Полінга, яку він запропонував для оцінки іонних радіусів.

4.107. Поясніть, що мають на увазі, коли кажуть про неспрямованість та ненасиченість іонного зв'язку.

4.108. При описанні іонних сполук часто нехтують ковалентною складовою. Чи завжди можливо таке спрощення?

4.109. Чому неможливий 100 %-й іонний зв'язок? Як оцінити частку ковалентного зв'язку в іонних сполуках?

4.110. В чому виявляється поляризуюча дія іонів?

4.111. Чому елементи, які мають високий ступінь окиснення, не утворюють іонних сполук?

4.112. Покажіть, від яких факторів залежить поляризуюча дія іонів та як саме.

4.113. Як змінюється поляризуюча дія іонів:

а) Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+};

б) Al^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+};

в) Ca^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}?

4.114. Як змінюється поляризованість іонів:

а) F^-, Cl^-, Br^-, I^-;

б) Mg^{2+}, Na^+, F^-, O^{2-};

в) S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}?

4.115. Чи можна віднести до іонних сполук $AuCl_3$, CrO_2, $NbCl_5$, WF_6, OsO_4? Відповідь обгрунтуйте.

4.116. Чому у водному розчині $CaCl_2$ практично повністю дисоціює на іони, а $HgCl_2$ — практично не дисоціює?

4.117. Чому аргентум фторид добре розчинний у воді, а аргентум хлорид — практично нерозчинний?

4.118. Чому при перетворенні AgCl на AgI збільшується інтенсивність забарвлення?

4.119. Чому кальцій хлорид має температуру плавлення 770 °C, а кадмій хлорид — 560 °C, хоча іонні радіуси Ca^{2+} та Cd^{2+} близькі (відповідно 0,104 та 0,099 нм)?

4.120. Чому натрій та калій гідроксиди плавляться без розкладання, а аргентум (I) та купрум (I) гідроксиди — нестійкі при кімнатній температурі?

4.121. Чому AuI_3 при кімнатній температурі не стійкий, а $AuCl_3$ — досить стійкий?

4.122. Іонні радіуси Sr^{2+} та Pb^{2+} близькі. Яка з сполук — SrF_2 або PbF_2 — матиме вищу температуру плавлення і чому?

4.123. Як пояснити зміну забарвлення оксидів у ряду: K_2O, CaO (білий), Sc_2O_3, TiO_2, V_2O_5 (оранжевий), CrO_3 (червоний), Mn_2O_7 (зелений)?

4.124. Поясніть, як змінюється температура плавлення у ряду: SrF_2 — $SrCl_2$ — $SrBr_2$ — SrI_2.

4.125. Поясніть, чому кристалічний PbI_2 має жовте забарвлення, а розчин його у воді — безбарвний.

4.126. Поясніть, чому $HgCl_2$ безбарвний, HgI_2 — яскраво-червоний, $K_2[HgI_4]$ — безбарвний, а $Ag_2[HgI_4]$ — жовтий.

4.127. Що таке термочутливі фарби? Наведіть приклади та поясніть, чому вони змінюють своє забарвлення. Де застосовують такі фарби?

4.128. Поясніть підвищення температури термічної дисоціації гідроксидів у ряду:

	$Mg(OH)_2$	Ca(OH)2	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$
$t_{дис}$, °C	160	550	780	900

4.129. Поясніть, чому зі зменшенням ступеня окиснення Титану збільшується інтенсивність забарвлення його хлоридів: $TiCl_4$ (безбарвний); $TiCl_3$ (фіалковий); $TiCl_2$ (чорний).

4.130. Поясніть, чому оксиди наведених нижче металів білого кольору, а їх сульфіди — забарвлені: CdO (білий); CdS (жовтий); PbO (білий); PbS (чорний).

4.131. Поясніть збільшення ступеня дисоціації галогеноводневих кислот у ряду: HF — HCl — HBr — HI.

4.132. Що можна сказати про колір хлориду даного металу, якщо його йодид безбарвний? Чи правильне протилежне твердження?

4.133. Поясніть гідроліз солей у водному розчині з точки зору поляризації іонів.

4.134. Поясніть, чому солі $NaNO_2$ та Na_2CO_3 — стійкі сполуки, а кислоти HNO_2 та H_2CO_3 легко розкладаються.

4.135. Поясніть, чому кальцій гідроксид має лише оснóвні властивості, а цинк гідроксид — амфотерні.

4.136. Як можна пояснити добру розчинність більшості іонних кристалів у полярних розчинниках?

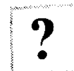
4.5. Металічний зв'язок

Метали займають особливе місце серед твердих тіл. Найкращим способом щодо пояснення будови кристалів з металічними властивостями є використання зонної теорії. Згідно з цією теорією, при взаємодії *N* атомів металу утворюється *N* енергетичних рівнів, дуже близько розташованих один до одного. На цих рівнях, відповідно до принципу Паулі, може знаходитися 2*N* електронів, причому ці рівні об'єднані у зону.

Зонна теорія дає загальний підхід до розгляду властивостей не лише металічних, а й іонних та ковалентних кристалів. Зовнішні електрони всіх атомів кристалу знаходяться у нижній (валентній) зоні. Вільна зона, яка розташована безпосередньо над валентною зоною, називається *зоною провідності*. Якщо валентна зона та зона провідності перекриваються, що характерно для металів, то електрони можуть вільно пересуватися по кристалічній гратці, а якщо валентна зона та зона провідності не перетинаються, між ними виникає так звана *заборонена зона*. Саме ширина забороненої зони і визначає електрофізичні властивості твердих тіл: ізолятор (ширина забороненої зони понад 3 еВ) або напівпровідник (ширина забороненої зони 0,1—3 еВ).

■ **Приклад 10.** Поясніть, чому Літій має металічні властивості.

Розв'язання і відповідь. Атом Літію має таку електронну структуру: $1s^22s^1$. При об'єднанні *N* атомів у зоні буде існувати *N* рівнів, на яких можна розташувати 2*N* електронів. Оскільки *N* атомів Літію містить лише *N* електронів, зона буде заповненою лише наполовину. Отже, для літію у твердому стані можна очікувати металічну провідність.



Запитання, задачі і вправи

4.137. Сформулюйте основні положення зонної теорії. Як за допомогою цієї теорії пояснити металічні, напівпровідникові та діелектричні властивості твердих тіл?

4.138. Чому алюміній та олово є металами, а бор та силіцій — напівпровідниками?

4.139. Поясніть, чому берилій, магній, кальцій, стронцій та барій є металами, незважаючи на те, що вони мають по два електрони на останньому *s*-рівні.

4.140. Чому у ряду Cs — Ba — La — Hf — W збільшується теплота сублімації? Як повинна змінюватися густина та температура плавлення цих металів?

4.141. Алмаз, силіцій, германій та сіре олово мають однакову кристалічну структуру. Чому алмаз є діелектриком, силіцій та германій — напівпровідниками, а олово — провідником?

4.142. Чому перехідні метали мають високі значення ентальпії сублімації, температури плавлення та кипіння?

4.143. Чому введення невеликої кількості бору або фосфору у кристалічну гратку силіцію збільшує її електропровідність?

4.144. Аналогом якого напівпровідника можна вважати алюміній фосфід?

4.145. Чому алмаз — діелектрик, а графіт — добрий провідник електричного струму?

4.146. Чому температура плавлення цинку, кадмію та ртуті набагато нижча за температуру плавлення хрому, молібдену та вольфраму?

4.147. Поясніть зменшення теплоти сублімації простих речовин у ряду Si — P — S.

4.148. Поясніть зміну характеру хімічного зв'язку у ряду Ge — GaAs — ZnSe — CuBr. Чи є всі наведені речовини напівпровідниками?

4.6. Водневий зв'язок. Міжмолекулярна взаємодія

При взаємодії атомів Гідрогену з найбільш електронегативними елементами він здатний утворювати водневий зв'язок, який є містковим зв'язком між двома електронегативними атомами. Наявність водневого зв'язку приводить до помітної асоціації молекул фтороводню, води,

аміаку і багатьох органічних сполук. Енергія водневого зв'язку невелика і становить 5—40 кДж/моль. Тому наявність водневого зв'язку зумовлює немонотонну зміну фізичних властивостей для подібних сполук.

Між молекулами речовини, крім хімічних сил, завжди діють дуже слабкі (на більше 5 кДж/моль) сили міжмолекулярної взаємодії, або сили Ван дер Ваальса. Основою цих сил є електростатичні далекодіючі взаємодії. Розрізняють три типи міжмолекулярної взаємодії: орієнтаційна, індукційна та дисперсійна.

■ **Приклад 11.** Поясніть, чому температура кипіння HF вища, ніж HCl (відповідно 20 та −65 °С).

Розв'язання і відповідь. Флуор — більш електронегативний елемент, ніж Хлор. Між молекулами HF, на відміну від молекул HCl, утворюються міцні водневі зв'язки, для розривання яких потрібна додаткова енергія, що і приводить до підвищення температури кипіння HF.

Запитання, задачі і вправи

4.149. Яка природа сил Ван дер Ваальса? Назвіть три основних типи цих сил.

4.150. Чи можна перетворити на рідини ідеальний газ? Відповідь обгрунтуйте.

4.151. Як змінюється стійкість гідратів $E \cdot 5{,}75H_2O$ у ряду Ar — Xe?

4.152. Покажіть відмінність водневого зв'язку від сил Ван дер Ваальса. Чому водневий зв'язок не можна вважати чисто фізичною силою?

4.153. Поясніть, чому температура кипіння води не вписується в загальну закономірність зміни температур кипіння халькогеноводнів:

	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
$t_{кип}$, °C	100	−60	−41	−2

Наведіть інші аналогічні приклади.

4.154. Який водневий зв'язок називається міжмолекулярним, а який — внутрішньомолекулярним?

4.155. Поясніть, чому температура кипіння благородних газів закономірно збільшується від гелію до радону.

4.156. Поясніть закономірність зміни температур кипіння наведених нижче речовин:

	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
$t_{кип}$, °C	−101	13	91	210

4.157. Поясніть зниження температури плавлення у ряду:

	Sb	Te	I	Xe
$t_{кип}$, °C	631	450	113	−111

Як у цьому ряду змінюється характер зв'язку у твердих речовинах?

4.158. Яка речовина і чому повинна мати вищу температуру плавлення — водень чи метан?

4.159. Як впливають і чому на температуру плавлення водневі зв'язки?

4.160. Між молекулами яких речовин можуть утворюватися водневі зв'язки: HF, H_2O, H_2Te, NH_3, CH_4, SiH_4, HCOOH, PH_3, C_2H_5OH?

4.161. Чому гелій не можна добути у твердому стані при атмосферному тиску?

4.162. Поясніть, чому молекули оцтової кислоти навіть у газоподібному стані димерні.

4.163. Поясніть, чому в побуті ширше використовують бутан-пропанову суміш газів або бутан, а не метан чи етан.

4.164. Як пояснити, що температура кипіння води значно вища за температуру кипіння фтороводню, хоч дипольний момент молекули H_2O ($6{,}1 \cdot 10^{-30}$ Кл · м) менший, ніж у молекули HF ($6{,}4 \cdot 10^{-30}$ Кл · м)?

4.165. Як і чому змінюється агрегатний стан простих речовин від фтору до йоду при кімнатній температурі?

4.166. Поясніть, чому теплоти плавлення LiCl, NaCl, KCl (відповідно 20,1; 26,3; 28 кДж/моль) більші за теплоти плавлення HF, H_2O, NH_3 (відповідно 4,56; 6,02; 6,5 кДж/моль).

4.167. Чи однакова природа хімічного зв'язку, яка зумовлює димеризацію алюміній хлориду та фтороводневої кислоти?

4.168. Порівняйте будову молекул алюміній фториду та хлориду у твердому стані. Поясніть велику різницю між температурами плавлення цих сполук (відповідно 1290 та 193 °С).

Глава 5

ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Усі речовини мають певний запас внутрішньої (прихованої) енергії, значну частину якої становить енергія хімічних зв'язків. Перетворення речовин супроводжуються розривом одних зв'язків та утворенням інших, що, як правило, приводить до виділення чи поглинання енергії. Енергія виділяється, якщо сумарна внутрішня енергія продуктів реакції менша, ніж реагентів, або поглинається — при зворотному співвідношенні. Енергетичні зміни протягом реакції найчастіше виявляються у виділенні чи поглинанні теплоти. Реакції, що відбуваються з виділенням теплоти, називають *екзотермічними*, а з поглинанням теплоти — *ендотермічними*.

Тепловий ефект хімічної реакції ($\Delta_r H$*) — це кількість теплоти, яка виділяється чи поглинається при утворенні чи перетворенні певної кількості (як правило, 1 моль) речовини. Він залежить від температури, а якщо в реакції беруть участь гази, то часто і від тиску.

Для спрощення розв'язування багатьох теоретичних та прикладних термохімічних задач уведені так звані стандартні умови: температура 25 °С, або 298 К, та тиск 101,3 кПа. Тепловий ефект реакції, що відповідає стандартним умовам, позначається як $\Delta_r H^0$ (298 К). Надалі, коли йтиметься про такі умови, температура (298 К) не вказуватиметься.

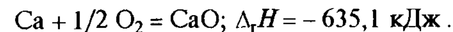
Важливою термодинамічною характеристикою хімічної сполуки є її *теплота утворення* $\Delta_f H$** (для стандартних умов — $\Delta_f H^0$) — кількість теплоти, що виділяється чи поглинається при утворенні 1 моль сполуки із простих речовин. Якщо елемент утворює кілька простих речовин чи існують кілька поліморфних модифікацій простої речовини, то вибирають серед них найстійкішу за даних умов. Зрозуміло, що для останньої $\Delta_f H = 0$.

Значення теплот утворення сполук за стандартних умов можна знайти в довідковій літературі. Так, стандартна теплота утворення кальцій оксиду [$\Delta_f H^0$(CaO)] становить −635,1 кДж/моль. Це означає, що при утворенні 56 г (1 моль) кальцій оксиду в результаті реакції між 40 г (1 моль) кальцію та 16 г кисню (0,5 моль O_2) при температурі 25 °С та тиску 101,3 кПа виділяється 635,1 кДж теплоти. Ця реакція екзотермічна, її тепловий ефект записують із знаком мінус (теплова енергія

* Індекс «r» означає «реакція» (reaction).
**Індекс «f» означає «утворення» (formation).

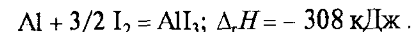
виділяється, тобто втрачається реакційною системою). Для ендотермічної реакції значення теплового ефекту додатне і його записують із знаком плюс.

Тепловий ефект можна вказувати безпосередньо разом із рівнянням реакції. Відповідний запис називається *термохімічним рівнянням*. У ньому можуть бути і дробові коефіцієнти. Наприклад,


$$Ca + 1/2\ O_2 = CaO;\ \Delta_r H = -635{,}1\ \text{кДж}.$$

■ **Приклад 1.** Під час реакції алюмінію з йодом виділилося 77 кДж теплоти. Які маси речовин прореагували? Теплота утворення алюміній йодиду дорівнює −308 кДж/моль. Залежністю теплового ефекту реакції від температури знехтувати.

Розв'язання. Записуємо термохімічне рівняння:


$$Al + 3/2\ I_2 = AlI_3;\ \Delta_r H = -308\ \text{кДж}.$$

Складаємо пропорції та розв'язуємо їх:

M(Al) = 27 г/моль; M(I) = 127 г/моль;

27 г Al (3 · 127 г I_2) реагують з виділенням 308 кДж теплоти;

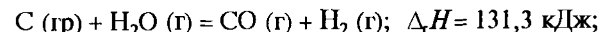
x г Al (y г I_2) — 77 кДж;

x = 6,75 г; y = 95,25 г.

Відповідь. Прореагувало 6,75 г алюмінію та 95,25 г йоду.

Тепловий ефект реакції залежить від агрегатного стану речовин (для твердих кристалічних речовин — від поліморфної модифікації). Тому в термохімічних рівняннях вказують відповідні відомості про реагенти та продукти:*

$$Ca\ (т) + 1/2\ O_2\ (г) = CaO\ (т);\ \Delta_r H = -635{,}1\ \text{кДж};$$


$$C\ (гр) + H_2O\ (г) = CO\ (г) + H_2\ (г);\ \Delta_r H = 131{,}3\ \text{кДж};$$

$$2Na\ (т) + 2H_2O\ (р) = 2NaOH\ (розч) + H_2\ (г);\ \Delta_r H = -1222\ \text{кДж}.$$

Обчислення теплових ефектів реакцій, в тому числі й тих, які в реальних умовах не відбуваються, а також розрахунки термохімічних характеристик речовин проводять на підставі термохімічних законів, що є наслідками закону збереження енергії.

Перший закон термохімії констатує, що тепловий ефект даної реакції дорівнює тепловому ефекту зворотної реакції, взятому з протилежним знаком.

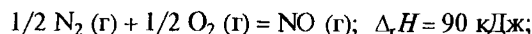
* Тут і далі (т) означає тверда речовина, (р) — рідка речовина, (г) — газ, (розч) — розчинена речовина, (гр) — графіт).

Другий закон термохімії (закон Гесса) встановлює, що тепловий ефект реакції не залежить від шляху її перебігу (тобто, від числа проміжних стадій та їх послідовності), а залежить лише від початкового і кінцевого станів речовин (реагентів та продуктів).

■ **Приклад 2.** Обчислити тепловий ефект реакції

$$4NO\ (г) = 2N_2O\ (г) + O_2\ (г),$$

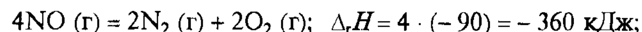
використовуючи такі термохімічні дані:



$$1/2\ N_2\ (г) + 1/2\ O_2\ (г) = NO\ (г);\quad \Delta_r H = 90\ кДж;$$

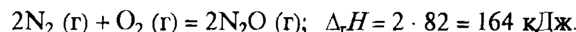
$$N_2\ (г) + 1/2\ O_2\ (г) = N_2O\ (г);\quad \Delta_r H = 82\ кДж.$$

Розв'язання. Припускаємо, що реакцію з невідомим тепловим ефектом можна провести по стадіях. Спочатку розкладемо 4 моль NO на кисень та азот:



$$4NO\ (г) = 2N_2\ (г) + 2O_2\ (г);\quad \Delta_r H = 4 \cdot (-90) = -360\ кДж;$$

а потім синтезуємо з азоту та кисню 2 моль N_2O:

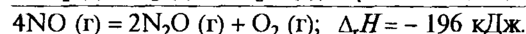


$$2N_2\ (г) + O_2\ (г) = 2N_2O\ (г);\quad \Delta_r H = 2 \cdot 82 = 164\ кДж.$$

Провівши алгебраїчне додавання термохімічних рівнянь, що відповідають двом гіпотетичним стадіям перетворення, дістанемо:

$$4NO\ (г) = 2N_2\ (г) + 2O_2\ (г);\quad \Delta_r H = -360\ кДж;$$

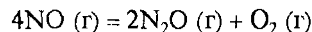
$$2N_2\ (г) + O_2\ (г) = 2N_2O\ (г);\quad \Delta_r H = 164\ кДж;$$



$$4NO\ (г) = 2N_2O\ (г) + O_2\ (г);\quad \Delta_r H = -196\ кДж.$$

Відповідь. Тепловий ефект реакції дорівнює – 196 кДж.

Цю задачу можна використати для ілюстрації важливого наслідку термохімічних законів, застосування якого спрощує розв'язування багатьох задач: тепловий ефект реакції дорівнює різниці між алгебраїчною сумою теплот утворення продуктів та такою самою сумою для реагентів. При цьому кожне значення теплоти утворення множимо на кількість речовини продукту чи реагенту (в молях), вказану коефіцієнтом у рівнянні реакції. Так, в умові попередньої задачі фактично наведено значення теплот утворення NO (90 кДж/моль) та N_2O (82 кДж/моль). Тепловий ефект реакції



$$4NO\ (г) = 2N_2O\ (г) + O_2\ (г)$$

можна розрахувати так:

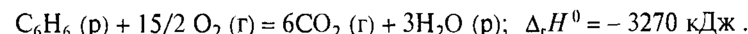
$$\Delta_r H = 2\Delta_f H(N_2O) - 4\Delta_f H(NO) = 2 \cdot 82 - (4 \cdot 90) = -196\ кДж.$$

Зауважимо, що $\Delta_f H(O_2) = 0$.

Крім теплот утворення існують інші термохімічні характеристики речовин, такі, наприклад, як теплота розчинення (тепловий ефект процесу розчинення 1 моль речовини у достатній кількості розчинника), теплота згоряння (тепловий ефект реакції 1 моль речовини з надлишком кисню). Розрахунки за участю цих величин здійснюють аналогічно.

■ **Приклад 3.** Стандартна теплота згоряння бензолу до рідкої води дорівнює –3270 кДж/моль. Використовуючи стандартні теплоти утворення води та вуглекислого газу (див. Додаток), обчислити теплоту утворення бензолу за стандартних умов.

Розв'язання. Складаємо термохімічне рівняння реакції бензолу з киснем:



$$C_6H_6\ (р) + 15/2\ O_2\ (г) = 6CO_2\ (г) + 3H_2O\ (р);\quad \Delta_r H^0 = -3270\ кДж.$$

Виражаємо тепловий ефект реакції через теплоти утворення реагентів та продуктів:

$$-3270 = 6\ \Delta_f H^0\ [CO_2\ (г)] + 3\ \Delta_f H^0\ [H_2O\ (р)] - \Delta_f H^0\ [C_6H_6\ (р)].$$

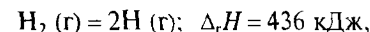
Розраховуємо теплоту утворення бензолу:

$$\Delta_f H^0\ [C_6H_6\ (р)] = 6 \cdot (-393{,}5) + 3 \cdot (-285{,}8) + 3270 = 51{,}6\ кДж/моль.$$

Відповідь. Теплота утворення бензолу за стандартних умов дорівнює 51,6 кДж/моль.

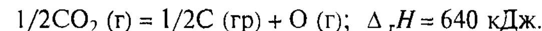
Розпадання молекул на атоми супроводжується енергетичним ефектом — відбувається поглинання теплоти. Величина цього ефекту характеризує міцність (енергію) зв'язків між атомами.

Енергію хімічного зв'язку визначають за кількістю теплоти, що поглинається при розриванні $6{,}02 \cdot 10^{23}$ зв'язків («1 моль» зв'язків), що відбувається у газовій фазі. Так, енергія зв'язку Н— Н відповідає тепловому ефекту такого процесу:



$$H_2\ (г) = 2H\ (г);\quad \Delta_r H = 436\ кДж,$$

а енергія зв'язку С = О.



$$1/2CO_2\ (г) = 1/2C\ (гр) + O\ (г);\quad \Delta_r H = 640\ кДж.$$

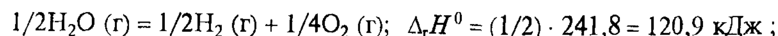
Зауважимо, що зв'язок С= О є не тільки в молекулі карбон (IV) оксиду, але й у деяких інших сполуках, і його енергія виявляється неоднаковою (в кетонах та альдегідах, наприклад, вона трохи менша, ніж у CO_2). Те саме стосується і багатьох інших зв'язків (С— Н, С= С, N— Н, О— Н тощо).

■ **Приклад 4.** Обчислити енергію зв'язку О— Н в молекулі води, якщо $\Delta_f H^0\ [H_2O\ (г)] = -241{,}8$ кДж/моль, а енергії зв'язків Н— Н та О= О дорівнюють відповідно 436 та 493,6 кДж/моль.

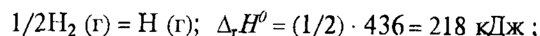
Розв'язання. Оскільки кожна молекула води має два зв'язки O—H, то енергія цього зв'язку відповідає тепловому ефекту розщеплення 1/2 моль води на атоми (атомізація 1/2 моль води):

$$1/2H_2O\ (г) = H\ (г) + 1/2O\ (г).$$

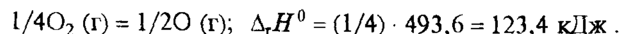
Це перетворення можна здійснити у три стадії: спочатку провести розкладання води на молекулярні кисень та водень, а потім розкласти молекули кисню та водню на атоми. Записуємо відповідні термохімічні рівняння:



$$1/2H_2O\ (г) = 1/2H_2\ (г) + 1/4O_2\ (г);\quad \Delta_r H^0 = (1/2)\cdot 241{,}8 = 120{,}9\ кДж;$$

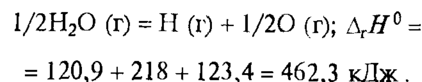


$$1/2H_2\ (г) = H\ (г);\quad \Delta_r H^0 = (1/2)\cdot 436 = 218\ кДж;$$



$$1/4O_2\ (г) = 1/2O\ (г);\quad \Delta_r H^0 = (1/4)\cdot 493{,}6 = 123{,}4\ кДж.$$

Склавши три рівняння та значення теплових ефектів, дістанемо:



$$1/2H_2O\ (г) = H\ (г) + 1/2O\ (г);\ \Delta_r H^0 =$$
$$= 120{,}9 + 218 + 123{,}4 = 462{,}3\ кДж.$$

Відповідь. Енергія зв'язку O—H в молекулі води дорівнює 462,3 кДж/моль.

У термохімічних розрахунках часто використовують значення теплот утворення іонів, енергії кристалічних граток іонних сполук. Теплоту утворення іона визначають тепловим ефектом процесу перетворення простої речовини в 1 моль відповідних іонів. Енергія кристалічної гратки — величина, що дорівнює кількості теплоти, яка виділяється при утворенні 1 моль кристалічної іонної сполуки із вільних іонів.

Хімічні реакції можуть здійснюватися в різних умовах. При проведенні їх у замкненому (постійному) об'ємі зміна внутрішньої енергії речовин дорівнює тепловому ефекту реакції*. Найчастіше реакції проводять у відкритому реакційному просторі (при постійному тиску). У цьому випадку внаслідок хімічного перетворення може змінюватися об'єм і виконуватися так звана робота розширення. Якщо система не буде виконувати ніякої іншої роботи, то загальна енергетична зміна складатиметься із зміни внутрішньої енергії речовин та роботи розширення. Ця величина називається *зміною ентальпії*. Зміна ентальпії відповідає тепловому ефекту хімічного перетворення, здійсненого при постійному тиску. Тому зміну ентальпії та тепловий ефект часто позначають однаково — ΔH. Зауважимо, що робота розширення набагато менша за тепловий ефект, і нею будемо нехтувати.

---

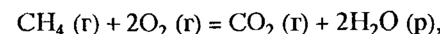
* За відсутності виділення чи поглинання інших видів енергії, крім теплової.

Якщо хімічна реакція є екзотермічною, то вона здебільшого відбувається мимовільно і досить бурхливо. Отже, зменшення внутрішньої енергії для реакційної системи є сприятливою умовою. Однак тепловий ефект реакції сам по собі не може бути мірою хімічної спорідненості, визначати рушійну силу реакції, оскільки відомі ендотермічні реакції, що за певних умов також здійснюються мимовільно. В останньому випадку визначальною є друга тенденція — досягнення реакційною системою найбільш імовірного стану, тобто стану, що реалізується найбільшим числом способів (мікростанів). Кожний мікростан речовини характеризується певним взаємним розташуванням атомів, молекул, іонів. Чим більше число мікростанів є можливим, тим вища невпорядкованість речовини. Мірою невпорядкованості є ***ентропія*** S (за стандартних умов — S^0). Ентропія відноситься до 1 моль речовини і виражається у джоулях на моль-кельвін Дж/(моль · К).

Серед трьох агрегатних станів речовини твердий стан має найменшу ентропію (найбільш упорядкований), а газоподібний — найбільшу ентропію (найменш упорядкований). Значення ентропій неоднакові для різних поліморфних модифікацій кристалічної речовини.

Зміна ентропії у ході реакції дорівнює різниці між сумою ентропій продуктів та сумою ентропій вихідних речовин з урахуванням їх стану та стехіометричних коефіцієнтів.

■ **Приклад 5.** Обчислити зміну ентропії за стандартних умов для такої реакції:



$$CH_4\ (г) + 2O_2\ (г) = CO_2\ (г) + 2H_2O\ (р),$$

використавши дані, вміщені у додатку.

Розв'язання.

$$\Delta_r S^0 = 2S^0[H_2O\ (р)] + S^0[CO_2\ (г)] - S^0[CH_4\ (г)] - 2S^0[O_2\ (г)] =$$
$$= 2\cdot 70{,}1 + 213{,}7 - 186{,}3 - 2\cdot 205{,}0 = -\ 242{,}4\ Дж\ /(моль\cdot К).$$

Відповідь. Зміна ентропії дорівнює – 242,4 Дж /(моль · К).

У багатьох випадках характер зміни ентропії при хімічних реакціях можна передбачити, не вдаючись до обчислень. Так, у наведеній вище реакції горіння метану з кожних трьох молекул газоподібних речовин утворюються одна молекула газу та дві молекули рідини. Оскільки рідина має набагато меншу ентропію, ніж газ, то ентропія в результаті перетворення зменшиться, тобто $\Delta S < 0$. Якщо реакція, в якій реагентами та продуктами є гази, супроводжується зменшенням об'єму, то ентропія при цьому також зменшується; при збільшенні об'єму ентропія зростає. Чим складніша молекула речовини (за умови

однакового агрегатного стану), тим вища ентропія останньої. Так, $S\,[H_2O_2\ (р)] > S\,[H_2O\ (р)]$; $S\,[C_3H_8\ (г)] > S\,[C_2H_6\ (г)] > S\,[CH_4\ (г)]$ тощо. Зазначимо, що різниця між значеннями ентропій речовин, що є «сусідами» в таких рядах, незначна. Очевидною є і така закономірність: розчинення твердої речовини у рідині приводить до збільшення ентропії, а розчинення газу в рідині — до зменшення.

Отже, для визначення можливості перебігу реакції треба враховувати як ентальпійний, так і ентропійний фактори. У термодинаміці існує функція, що називається *енергією Гіббса*, складовими якої є ентальпія й ентропія:

$$G = H - TS.$$

Зміну енергії Гіббса для ізобарно-ізотермічних процесів, тобто таких, які відбуваються при сталих температурі та тиску, розраховують за формулою

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Хімічні реакції можуть відбуватися самодовільно у напрямі, що відповідає зменшенню енергії Гіббса в системі ($\Delta G < 0$). Такий висновок узгоджується з обома тенденціями, що сприяють реакції: $\Delta H < 0$ та $\Delta S > 0$. Якщо $\Delta H > 0$, а $\Delta S < 0$, то реакція не відбувається за будь-яких температур, оскільки ΔG завжди буде додатна. Реакції, для яких $\Delta H > 0$, а $\Delta S > 0$ або $\Delta H < 0$, а $\Delta S < 0$, можливі, але за певних температурних умов. У першому випадку ΔG буде від'ємною при досить високому значенні T, у другому — при досить низькому значенні.

Вираз для зміни енергії Гіббса за стандартних умов запишемо так:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - 298\,\Delta S^0.$$

У довідниках поряд із такими термодинамічними характеристиками речовин, як $\Delta_f H^0$ та S^0, часто наведено значення $\Delta_f G^0$. Останні є зміною енергій Гіббса в реакціях утворення сполук із простих речовин за стандартних умов і можуть бути розраховані за формулою

$$\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - 298\,\Delta S^0.$$

Якщо $\Delta_f G^0$ для деякої речовини — величина додатна, то таку речовину не можна добути із простих речовин за стандартних умов, а якщо $\Delta_f G^0 < 0$, то відповідна реакція за таких умов можлива.

Оскільки значення енергії Гіббса та ентальпії наводять у кілоджоулях на моль, а ентропії — у джоулях на моль-кельвін, то для узгодження одиниць вимірювання при розрахунках ΔG слід зменшити ентропійний член рівняння у 1000 разів:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S/1000.$$

■ **Приклад 6.** Обчислити стандартну енергію Гіббса для аміаку (або зміну енергії Гіббса в реакції утворення аміаку з простих речовин за стандартних умов), використовуючи наведені в додатку відповідні значення $\Delta_f H^0$ та S^0. Чи можливий синтез аміаку за стандартних умов?

Розв'язання.

$$1/2N_2\ (г) + 3/2H_2\ (г) = NH_3\ (г);\ \Delta_f G^0[NH_3\ (г)] = \Delta_f H^0[NH_3\ (г)] -$$

$$- 298 \cdot \{S^0[NH_3\ (г)] - 1/2S^0[N_2\ (г)] - 3/2S^0[H_2\ (г)]\} : 1000 =$$

$$= -46{,}2 - 0{,}298\,(192{,}6 - 0{,}5 \cdot 191{,}5 - 1{,}5 \cdot 130{,}5) = -16{,}7\ кДж/моль.$$

Відповідь. Стандартна енергія Гіббса для аміаку дорівнює – 16,7 кДж/моль. Оскільки $\Delta_f G^0\ [NH_3\ (г)] < 0$, то синтез аміаку з простих речовин за стандартних умов можливий.

Вираз для енергії Гіббса використовують також для визначення температури, вище чи нижче якої реакцію можна здійснити. Якщо залежностями ентальпії та ентропії від температури знехтувати, то для таких розрахунків можна взяти стандартні значення ентальпії та ентропії.

■ **Приклад 7.** Обчислити температуру, вище якої починається розкладання кальцій карбонату, вважаючи, що ентальпія та ентропія не залежать від температури.

Розв'язання. Записуємо рівняння реакції розкладання кальцій карбонату:

$$CaCO_3\ (т) = CaO\ (т) + CO_2\ (г).$$

Розраховуємо $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G = \Delta_f H^0\ [CaO\ (т)] + \Delta_f H^0\ [CO_2\ (г)] -$$

$$- \Delta_f H^0\ [CaCO_3\ (т)] - 0{,}001T\{S^0\ [CaO\ (т)] + S^0\ [CO_2\ (г)] -$$

$$- S^0\ [CaCO_3\ (т)]\} = -635{,}1 - 393{,}5 + 1206{,}8 -$$

$$- 0{,}001T(38{,}1 + 213{,}7 - 91{,}7) = 178{,}2 - 0{,}1601T.$$

При $\Delta_r G = 0$ система знаходиться у стані рівноваги, тобто ні пряма, ні зворотна реакції не домінують. Знаходимо температуру, що відповідає стану рівноваги:

$$\Delta_r G^0 = 0 = 178{,}2 - 0{,}1601T;\quad T = 1113\ K.$$

При $T > 1113$ K $\Delta_r G < 0$. Отже, розкладання кальцій карбонату почнеться при температурі, вищій за 1113 K (840 °C).

Відповідь. Розкладання кальцій карбонату починається при температурі, вищій за 1113 K (840 °C).

Хімічні реакції мають не тільки енергетичні, а й кінетичні характеристики. Серед останніх найважливішими є швидкість реакції, залежність швидкості реакції від різних факторів, механізм перебігу реакції.

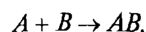
Швидкість реакції вимірюється кількістю речовини, яка вступила в реакцію чи утворилася внаслідок реакції за одиницю часу в одиниці об'єму реакційної суміші (для гомогенної реакції) чи на одиниці поверхні розділу фаз (для гетерогенної реакції). Іншими словами, швидкість реакції дорівнює зміні концентрації речовини (для гомогенної реакції — об'ємної, тобто молярної концентрації, вираженої у молях на літр, для гетерогенної — «поверхневої», вираженої в молях на квадратний метр) за одиницю часу. Оскільки швидкість реакції протягом перетворення здебільшого змінюється, то її визначають для кожного конкретного моменту реакції як похідну від концентрації речовини в часі:

$$v = \pm\, dC/d\tau.$$

Швидкість реакції — додатна величина. Тому, якщо C — концентрація реагента (він витрачається, $dC < 0$), то перед похідною треба ставити знак мінус, а якщо C — концентрація продукту (він утворюється, $dC > 0$), то — знак плюс.

Швидкість реакції залежить від природи реагуючих речовин, їх концентрації, температури, а іноді ще й від інших факторів — наявності випромінення, «сторонніх» речовин (каталізаторів, інгібіторів).

Якщо хімічна реакція є гомогенною і відбувається внаслідок зіткнення двох часточок (молекул, атомів, іонів)



$$A + B \rightarrow AB,$$

то її швидкість прямо пропорційна добутку молярних концентрацій цих часточок:

$$v = kC_AC_B.$$

Для гомогенних реакцій, під час яких одночасно взаємодіють три часточки (наприклад, перетворення $A + 2B \rightarrow AB_2$ з «елементарним актом» взаємодії $A + B + B \rightarrow AB_2$),

$$v' = k'C_AC_BC_B = k'C_AC_B^2.$$

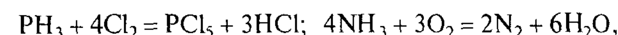
Кількість часточок, що беруть участь в елементарному акті взаємодії, визначає так звану молекулярність реакції, а показник ступеня біля значення концентрації речовини — порядок реакції за цією речовиною. Так, остання реакція є тримолекулярною, має перший порядок за речовиною A та другий — за речовиною B.

Узагальненням записаних математичних виразів (кінетичних рівнянь) є *закон діючих мас:* швидкість хімічної реакції

прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, взятих у ступенях, що дорівнюють відповідним стехіометричним коефіцієнтам. Коефіцієнт пропорційності k називається *константою швидкості* реакції. Його значення залежить від природи реагуючих речовин, температури та деяких інших факторів.

Швидкість гетерогенної реакції (наприклад, взаємодія газу чи рідини з твердою речовиною) за умови незмінності ступеня подрібнення твердої речовини (сталості поверхні розділу фаз) та температури залежить тільки від концентрації речовини в рідкій чи газоподібній фазі.

Закон діючих мас у наведеному вище формулюванні в окремих випадках не може бути застосований. Внаслідок того, що одночасна взаємодія більш ніж трьох часточок надто малоймовірна, такі реакції, як



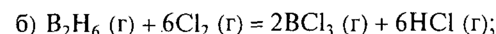
$$PH_3 + 4Cl_2 = PCl_5 + 3HCl; \quad 4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O,$$

відбуваються у кілька стадій. Кожна стадія здійснюється в результаті взаємодії максимум трьох часточок і може бути описана законом діючих мас (на відміну від сумарного процесу). Найповільніша стадія визначає швидкість усієї реакції.

Слід зауважити, що порядок реакції нерідко не збігається із стехіометричним коефіцієнтом, навіть якщо останній дорівнює 2 чи 1. Більшість реакцій є складними, налічують кілька стадій, і порядок реакції за будь-яким реагентом може бути дробовим і навіть від'ємним. У таких випадках порядок реакції (показник ступеня біля концентрації реагента у кінетичному рівнянні) визначається лише за результатами експериментального дослідження кінетики реакції. Однак при розв'язуванні задач з метою спрощення вважатимемо, що якщо сума коефіцієнтів для реагентів не перевищує три, то відповідна реакція є простою, одностадійною і елементарний акт взаємодії відповідає запису хімічного рівняння.

■ **Приклад 8.** Написати вирази для швидкостей наведених нижче реакцій (для випадків, коли це можливо):

а) CaO (т) + CO_2 (г) = $CaCO_3$ (т);



б) B_2H_6 (г) + $6Cl_2$ (г) = $2BCl_3$ (г) + $6HCl$ (г);

в) $2SO_2$ (г) + O_2 (г) = $2SO_3$ (г);

г) NH_4Cl (т) = NH_3 (г) + HCl (г).

Розв'язання. Реакція «а» — гетерогенна, її швидкість залежить лише від концентрації газоподібного реагента:

$$v = kC(CO_2).$$

Реакція «б» відбувається у кілька стадій (сума стехіометричних коефіцієнтів для реагентів у рівнянні перевищує 3). Без інформації

про окремі стадії перетворення скласти кінетичне рівняння неможливо.

Для реакції «в», що є гомогенною,

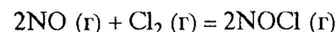
$$v = k'C^2(SO_2)C(O_2).$$

Реакція «г» відбувається у твердій речовині. Тому швидкість цієї реакції постійна:

$$v = k''.$$

Відповідь. а) $v = kC(CO_2)$; в) $v = k'C^2(SO_2)C(O_2)$; г) $v = k''$.

■ **Приклад 9.** У скільки разів збільшиться чи зменшиться швидкість реакції



$$2NO\ (г) + Cl_2\ (г) = 2NOCl\ (г)$$

а) при збільшенні концентрації NO втричі; б) при зменшенні тиску газів удвічі?

Розв'язання. Записуємо кінетичне рівняння для реакції:

$$v = kC^2(NO)C(Cl_2).$$

Збільшення концентрації NO втричі приведе до зростання швидкості реакції у $3^2 = 9$ разів. При зменшенні тиску вдвічі так само зменшиться кількість речовини кожного газу в одиниці об'єму, тобто концентрація. Отже, швидкість реакції зменшиться в $2^2 \cdot 2 = 8$ разів.

Відповідь. Швидкість реакції: а) збільшиться у 9 разів; б) зменшиться у 8 разів.

Швидкість майже всіх реакцій з підвищенням температури зростає. У більшості випадків при збільшенні температури на 10 °C швидкість реакцій зростає у 2—4 рази (правило Вант-Гоффа). Це число називається температурним коефіцієнтом швидкості реакції (γ). Його можна розрахувати, використовуючи таке рівняння:

$$\gamma = v_{t+10}/v_t = k_{t+10}/k_t,$$

де v_t і k_t — відповідно швидкість та константа швидкості реакції при температурі t; v_{t+10} та k_{t+10} — відповідно такі самі величини при температурі $t + 10$. Якщо температура зростає на Δt градусів, то швидкість реакції збільшується в $\gamma^{\Delta t/10}$ разів.

■ **Приклад 10.** При підвищенні температури на 40 °C швидкість реакції збільшилася в 25 разів. Знайти температурний коефіцієнт швидкості реакції та визначити, у скільки разів зменшиться швидкість реакції при зниженні температури на 15 °C.

Розв'язання. Визначаємо температурний коефіцієнт швидкості реакції:

$$\gamma^{\Delta t/10} = \gamma^{40/10} = \gamma^4 = 25; \quad \gamma = 25^{1/4} = \sqrt{5} = 2{,}24.$$

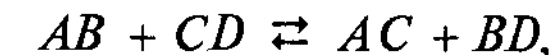
При зниженні температури на 15 °C швидкість реакції зменшиться у $2{,}24^{15/10} = 2{,}24^{1,5}$ раза. Продовжити розрахунок можна за допомогою логарифмування:

$$a = 2{,}24^{1,5}; \quad \lg a = 1{,}5 \lg 2{,}24 = 1{,}5 \cdot 0{,}35 = 0{,}525; \quad a = 3{,}35.$$

Відповідь. Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2,24. Швидкість реакції зменшиться у 3,35 раза.

Багато хімічних реакцій можуть відбуватися як у прямому, так і зворотному напрямах. У деяких випадках можна підібрати умови, за яких виявляється можливим і пряме, і зворотне перетворення. Якщо у таких умовах змішати реагенти, то почнеться пряма реакція. Її швидкість спочатку буде максимальною, проте з часом вона зменшуватиметься (реагенти витрачаються, їх концентрації знижуються). Разом з тим між продуктами прямої реакції розвиватиметься зворотна реакція; її швидкість зростатиме (продукти утворюються, їх концентрації збільшуватимуться). Врешті настане момент, коли швидкості прямої та зворотної реакцій зрівняються і далі змінюватися не будуть. Такий стан системи називається *хімічною рівновагою*.

Якщо відбувається гомогенна реакція



$$AB + CD \rightleftarrows AC + BD,$$

то при встановленні хімічної рівноваги

$$v_{пр} = v_{зв}, \text{ тобто } k_{пр}C(AB)C(CD) = k_{зв}C(AC)C(BD).$$

Перенесемо константи швидкостей прямої та зворотної реакцій, що є сталими величинами, в один бік рівняння, а концентрації — в інший. Замінивши позначення концентрацій на прийняті для стану рівноваги та відношення двох сталих однією, дістанемо:

$$\frac{[AC][BD]}{[AB][CD]} = \frac{k_{пр}}{k_{зв}} = K.$$

Величина K називається *константою хімічної рівноваги*. Вона, як і константи швидкостей $k_{пр}$ та $k_{зв}$, при даній температурі є величиною сталою, що не залежить від концентрацій речовин. Чим вище значення K, тим більший вихід продуктів прямої реакції.

У випадку гетерогенної реакції вираз для константи рівноваги містить концентрації лише тих речовин, що знаходяться у рідкій та газоподібній фазах, або парціальні тиски газів.

Значення константи рівноваги залежить від способу запису хімічного рівняння. Наприклад, для рівняння $A_2 + B_2 \rightleftarrows 2AB$

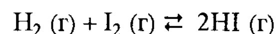
$$K = -[AB]^2/\{[A_2][B_2]\},$$

а для $1/2A_2 + 1/2B_2 \rightleftarrows AB$

$$K' = [AB]/\{[A_2]^{1/2}[B_2]^{1/2}\},$$

тобто $K' = K^{1/2}$. Тому для кінетичних розрахунків хімічні рівняння записуватимемо звичайним способом — лише з цілими і найменшими коефіцієнтами.

■ **Приклад 11.** Обчислити константу рівноваги



$$H_2\ (г) + I_2\ (г) \rightleftarrows 2HI\ (г)$$

при деякій температурі, якщо вихідна суміш містила двократний надлишок водню, а ступінь перетворення йоду в момент досягнення рівноваги становить 25 %.

Розв'язання. Нехай рівноважна концентрація HI дорівнює C моль/л. Оскільки на утворення 1 моль HI витрачається 0,5 моль I_2, то концентрація йоду під час реакції зменшилася на $C/2$ моль/л. Це становить, відповідно до умови задачі, 25 % початкової концентрації I_2. Остання, таким чином, становила $(C/2)\cdot 4 = 2C$ моль/л. Початкова концентрація водню згідно з умовою була вдвічі більшою, тобто $4C$ моль/л.

Тепер знаходимо рівноважні концентрації йоду та водню:

$$[I_2] = 2C - C/2 = 3/2C \text{ (моль/л)};$$

$$[H_2] = 4C - C/2 = 7/2C \text{ (моль/л)}.$$

Обчислюємо константу рівноваги:

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{C^2}{(7/2)C(3/2)C} = \frac{4}{21} = 0{,}19.$$

Відповідь. Константа рівноваги дорівнює 0,19.

Якщо реагенти і продукти є газами, то для константи рівноваги можна використати інший вираз, де замість концентрацій записано відповідні парціальні тиски (зрозуміло, що числове значення і розмірність K будуть іншими).

При зміні температури, а інколи і тиску, хімічна рівновага порушується. Це відбувається тоді, коли швидкості прямої та зворотної реакцій неоднаково залежать від зовнішніх умов. Рівновага зміститься в бік реакції, швидкість якої при зміні умов зростає більше. В результаті концентрації речовин, а отже, і швидкості прямої та зворотної реакцій будуть змінюватися, доки не встановиться нова хімічна рівновага, що характеризуватиметься іншим значенням константи K.

Напрям зміщення рівноваги визначається *принципом Ле Шательє*. Згідно з ним, якщо система, що знаходиться у

стані хімічної рівноваги, зазнає зовнішнього впливу, то рівновага зміщується у бік тієї реакції, яка зменшує цей вплив. Так, підвищення температури викликає зміщення рівноваги в бік ендотермічної реакції (теплота поглинається, система охолоджується). Підвищення тиску призведе до зміщення рівноваги у напрямі зменшення сумарної кількості речовини газів (тиск знижується). Збільшення концентрації однієї з речовин викличе інтенсивніший перебіг тієї реакції, внаслідок якої ця речовина витрачатиметься (буде реагентом).

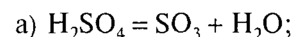
Запитання, задачі і вправи

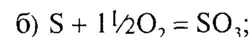
5.1. Поясніть, чому хімічні реакції відбуваються, як правило, з виділенням або поглинанням теплоти.

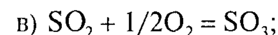
5.2. Як узгоджуються закон збереження маси речовин та наявність енергетичних ефектів при хімічних реакціях із законом Ейнштейна $E = mc^2$?

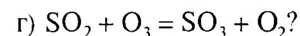
5.3. Під час реакції, що відбулася у суміші 10 г карбон (II) оксиду та 8 г кисню, виділилося 141,5 кДж теплоти. Напишіть термохімічне рівняння.

5.4. Дайте означення теплоти утворення хімічної сполуки. Тепловий ефект якої з наведених нижче реакцій відповідає теплоті утворення сульфур (VI) оксиду:

а)  $H_2SO_4 = SO_3 + H_2O$;

б)  $S + 1\frac{1}{2}O_2 = SO_3$;

в)  $SO_2 + 1/2O_2 = SO_3$;

г)  $SO_2 + O_3 = SO_3 + O_2$?

5.5. Визначте теплоту утворення цинк сульфіду, якщо під час реакції 0,25 г сірки з надлишком цинку виділилося 1,6 кДж теплоти. Запишіть відповідне термохімічне рівняння.

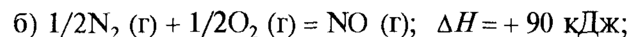
5.6. Яка кількість теплоти виділиться при вибуху 1 л водню та 2 л хлору, взятих за нормальних умов, якщо теплота утворення хлороводню становить – 91,8 кДж/моль?

5.7. Яка кількість теплоти виділиться під час реакції, що відбувається в термітній суміші стехіометричного складу масою 500 г згідно з рівнянням

$$Fe_2O_3 + 2Al = 2Fe + Al_2O_3;\quad \Delta H = -829 \text{ кДж?}$$

5.8. Які з реакцій є ендотермічними, а які — екзотермічними:

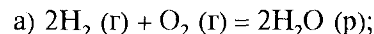
а) $1/2N_2$ (г) + $3/2H_2$ (г) = NH_3 (г); $\Delta H = -46{,}2$ кДж;

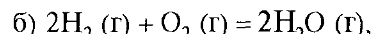

б) $1/2N_2$ (г) + $1/2O_2$ (г) = NO (г); $\Delta H = +90$ кДж;

в) C (гр) + $1/2O_2$ (г) = CO (г); $\Delta H = -110{,}5$ кДж;

г) $1/2H_2$ (г) + $1/2I_2$ (т) = HI (г); $\Delta H = +26{,}6$ кДж?

5.9. Чи будуть відрізнятися теплові ефекти реакцій:


а) $2H_2$ (г) + O_2 (г) = $2H_2O$ (р);


б) $2H_2$ (г) + O_2 (г) = $2H_2O$ (г),

здійснених за однакових умов? Якщо так, то як саме? Відповідь обґрунтуйте.

5.10. Теплота згоряння метану становить – 890 кДж/моль. Яку масу води, взятої при 20 °C, можна нагріти до кипіння, якщо спалити 10 л метану за нормальних умов? Питома теплоємність води дорівнює 4,18 Дж/(г · K). Втратами теплоти та випаровуванням води знехтуйте.

5.11. Перетворення моноклинної модифікації сірки на ромбічну відбувається при кімнатній температурі дуже повільно. Який експеримент слід поставити, щоб за його результатами визначити тепловий ефект указаного перетворення?

5.12. Які умови в термохімії та термодинаміці прийнято за стандартні? Який стан речовини вважають стандартним? Чим викликана необхідність введення стандартних умов та стандартного стану?

5.13*. Визначте тепловий ефект реакції термічного розкладання амоній дихромату, якщо теплота утворення цієї солі дорівнює – 1800 кДж/моль. Вважайте, що при цій реакції вода виділяється у газоподібному стані.

5.14. Визначіть тепловий ефект реакції

$$2CaO\ (т) + P_2O_5\ (т) + 5H_2O\ (р) = 2[CaHPO_4 \cdot 2H_2O]\ (т)$$

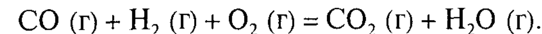
за стандартних умов. Теплота утворення дигідрату кальцій гідрогенфосфату дорівнює – 2397,4 кДж/моль.

5.15. Визначте теплоту утворення рідкого гідроген пероксиду, якщо теплота його розкладання (до рідкої води) становить – 98,1 кДж/моль.

* У цій та наступних задачах за відсутності спеціальних вказівок розрахунки виконувати для стандартних умов, використовуючи значення $\Delta_f H^0$ та S^0, наведені у дод. 1.

5.16. Теплота згоряння пропану за стандартних умов дорівнює – 2220 кДж/моль. Знайдіть теплоту утворення пропану.

5.17. Обчисліть тепловий ефект реакції горіння водяного газу (еквімолярної суміші карбон (II) оксиду та водню)


$$CO\ (г) + H_2\ (г) + O_2\ (г) = CO_2\ (г) + H_2O\ (г).$$

Яка кількість теплоти виділиться при згорянні 1000 л водяного газу, взятого за нормальних умов?

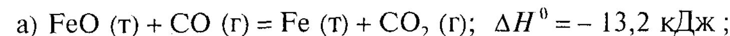
5.18. Теплота утворення октану C_8H_{18} дорівнює – 208,8 кДж/моль. Яка кількість теплоти виділиться при згорянні 1 кг октану? Вважайте, що продуктом реакції є рідка вода.

5.19. Обчисліть, яка кількість теплоти виділиться при каталітичному розкладанні деякої маси бертолетової солі, якщо утворюється 0,224 л кисню.

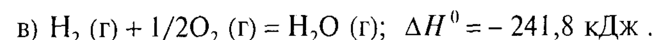
5.20. При нагріванні 8,4 г магній карбонату було поглинуто 8 кДж теплоти. Визначте ступінь розкладання сполуки.

5.21. У продуктах реакції хлору з йодоводнем виявили 35,5 г хлору, що не прореагував. Внаслідок реакції виділилося 66,3 кДж теплоти. Яку масу хлору було взято для реакції?

5.22. Обчисліть тепловий ефект реакції відновлення ферум (II) оксиду воднем (один з продуктів реакції — водяна пара), виходячи з таких термохімічних рівнянь:


а) FeO (т) + CO (г) = Fe (т) + CO_2 (г); $\Delta H^0 = -13{,}2$ кДж;

б) CO (г) + $1/2O_2$ (г) = CO_2 (г); $\Delta H^0 = -283$ кДж;

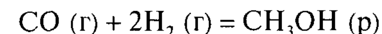

в) H_2 (г) + $1/2O_2$ (г) = H_2O (г); $\Delta H^0 = -241{,}8$ кДж.

5.23. Визначте питому теплоту пароутворення води за стандартних умов.

5.24. Чому дорівнює тепловий ефект реакції горіння рідкого етанолу, якщо теплота пароутворення C_2H_5OH (р) становить 42,36 кДж/моль, а теплота утворення C_2H_5OH (г) дорівнює – 235,31 кДж/моль?

5.25. Виведіть та сформулюйте правило визначення теплових ефектів хімічних реакцій з використанням молярних теплот згоряння реагентів та продуктів реакції.

5.26. Користуючись правилом із попередньої задачі (5.25), визначте тепловий ефект реакції


$$CO\ (г) + 2H_2\ (г) = CH_3OH\ (р)$$

за стандартних умов. Теплота згоряння метанолу до рідкої води дорівнює – 726,5 кДж/моль.

5.27. В якому випадку тепловий ефект реакції має меншу похибку: при використанні теплот утворення реагентів і продуктів реакції чи теплот згоряння цих речовин? Вважайте, що похибка у визначенні будь-якої термохімічної характеристики речовини однакова і становить близько 5 %.

5.28. Амоній нітрат при нагріванні може розкладатися за такими схемами:

$$N_2 + O_2 + H_2O \leftarrow NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + H_2O.$$

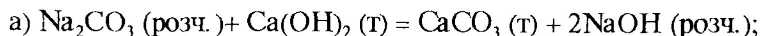
Яка реакція є більш екзотермічною? Дайте обґрунтовану відповідь, не проводячи розрахунків.

5.29. За однакових умов спалили рівні об'єми метану та етилену (з утворенням рідкої води). В якому випадку виділиться більше теплоти? Дайте відповідь, не проводячи розрахунків, а зіставляючи відповідні термохімічні характеристики речовин.

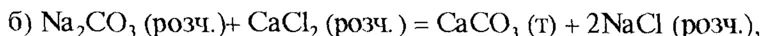
5.30. Теплові ефекти реакцій нейтралізації соляної кислоти гідроксидами літію, натрію чи калію практично однакові. Як це можна пояснити? Чи буде таким самим тепловий ефект реакції натрій гідроксиду з оцтовою та азотною кислотами і чому?

5.31. При розчиненні 10,6 г безводної соди Na_2CO_3 у великій кількості води виділилося 2,51 кДж теплоти, а при розчиненні такої самої маси кристалогідрату $Na_2CO_3 \times \times 10H_2O$ було поглинуто 2,48 кДж теплоти. Обчисліть теплоту гідратації натрій карбонату.

5.32. Визначте теплові ефекти реакцій:



а) Na_2CO_3 (розч.)+ $Ca(OH)_2$ (т) = $CaCO_3$ (т) + 2NaOH (розч.);



б) Na_2CO_3 (розч.)+ $CaCl_2$ (розч.) = $CaCO_3$ (т) + 2NaCl (розч.),

використовуючи дані, наведені в додатку, а також теплоти утворення іонів Ca^{2+}(розч), CO_3^{2-}(розч) та OH^-(розч), що відповідно дорівнюють –543,0; –546,3 та –229,9 кДж/моль.

5.33. Теплота утворення кальцій гідроксиду з оксидів CaO (т) та H_2O (р) становить –65,1 кДж/моль. Визначте теплоту утворення кальцій оксиду.

5.34. Метал розчиняють у кислоті. В якому випадку виділиться більше теплоти: при проведенні досліду в закритому реакторі чи у відкритому? Відповідь аргументуйте.

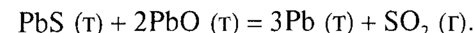
5.35. Що таке ентальпія? В чому подібність та відмінність між зміною ентальпії під час реакції та тепловим ефектом реакції?

5.36. В яких випадках стандартна ентальпія утворення простої речовини дорівнює нулю, а в яких — відмінна від нуля? Наведіть приклади.

5.37. У науковій літературі можна знайти таке твердження: стійкість сполуки тим більша, чим нижча ентальпія її утворення. Прокоментуйте це твердження. Як воно узгоджується з тим, що алюміній сульфід ($\Delta_f H^0(Al_2S_3)$ = – 724 кДж/моль) легко розкладається водою, а бісмут (III) сульфід ($\Delta_f H^0(Bi_2S_3)$ = = – 155,6 кДж/моль) нею не розкладається?

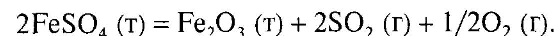
5.38. Охарактеризуйте зміну ентальпії при фізичних перетвореннях: випаровуванні, плавленні, сублімації, поліморфних перетвореннях. Дайте необхідні пояснення.

5.39. Визначте зміну ентальпії за стандартних умов для реакції



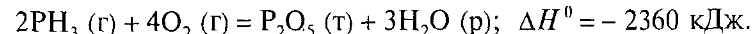
$$PbS\ (т) + 2PbO\ (т) = 3Pb\ (т) + SO_2\ (г).$$

5.40. Визначте зміну ентальпії за стандартних умов для реакції термічного розкладання



$$2FeSO_4\ (т) = Fe_2O_3\ (т) + 2SO_2\ (г) + 1/2O_2\ (г).$$

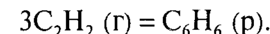
5.41. Обчисліть стандартну ентальпію утворення фосфіну, виходячи з такого термохімічного рівняння:



$$2PH_3\ (г) + 4O_2\ (г) = P_2O_5\ (т) + 3H_2O\ (р);\quad \Delta H^0 = -\ 2360\ кДж.$$

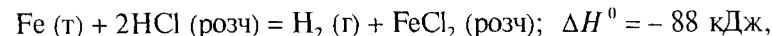
5.42. Обчисліть зміну ентальпії при перетворенні графіту на алмаз, якщо ΔH^0 згоряння алмазу становить – 397,9 кДж/моль, а ΔH^0 згоряння графіту дорівнює – 396,0 кДж/моль.

5.43. Ентальпії згоряння бензолу та ацетилену відповідно дорівнюють –3270 та –1302 кДж/моль. Визначте зміну ентальпії при перетворенні ацетилену на бензол



$$3C_2H_2\ (г) = C_6H_6\ (р).$$

5.44. Обчисліть стандартну ентальпію утворення безводного ферум (II) хлориду, виходячи з такого термохімічного рівняння



$$Fe\ (т) + 2HCl\ (розч) = H_2\ (г) + FeCl_2\ (розч);\quad \Delta H^0 = -\ 88\ кДж,$$

та ентальпій розчинення $FeCl_2$ та HCl, що відповідно дорівнюють –81,7 та –73,3 кДж/моль. Інші необхідні величини подано в додатку.

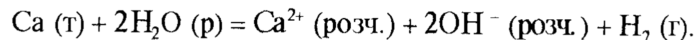
5.45. Обчисліть стандартну ентальпію утворення цинк сульфату, виходячи з таких термохімічних рівнянь:

а) $ZnSO_4$ (т) = ZnO (т) + SO_3 (г); $\Delta H^0 = 236$ кДж;

б) 2ZnS (т) + $3O_2$ (г) = 2ZnO (т) + $2SO_2$ (г); $\Delta H^0 = -888$ кДж.

При розв'язуванні задачі використайте дані з додатку.

5.46. Обчисліть зміну стандартної ентальпії у реакції

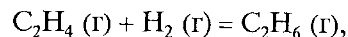


$$Ca\ (т) + 2H_2O\ (р) = Ca^{2+}\ (розч.) + 2OH^-\ (розч.) + H_2\ (г).$$

Стандартні ентальпії утворення Ca^{2+} (розч) та OH^- (розч) відповідно дорівнюють –543,0 та –229,9 кДж/моль.

5.47. Що таке енергія зв'язку та енергія атомізації? Проілюструйте кількісний взаємозв'язок між цими величинами на прикладах молекул CO_2, NH_3, CH_4.

5.48. Визначте тепловий ефект реакції



$$C_2H_4\ (г) + H_2\ (г) = C_2H_6\ (г),$$

виходячи із значень енергій зв'язків H—H (436 кДж/моль), C—C (348 кДж/моль), C=C (615 кДж/моль) та C—H (416 кДж/моль).

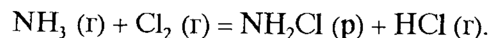
5.49. Обчисліть теплоту утворення нітроген (II) оксиду, виходячи з енергій атомізації азоту, кисню та NO, які відповідно дорівнюють 945,3; 493,6 та 631,6 кДж/моль.

5.50. Обчисліть енергію атомізації сульфур (VI) оксиду, виходячи з теплоти його утворення, енергій атомізації кисню (493,6 кДж/моль) та сірки (277 кДж/моль).

5.51. Виходячи з енергії зв'язку C=O (640 кДж/моль), енергій атомізації графіту (718 кДж/моль) та кисню (493,6 кДж/моль), обчисліть стандартні ентальпії утворення карбон (II) оксиду та карбон (IV) оксиду. Порівняйте добуті значення з табличними. Назвіть можливі причини деякого розходження цих значень.

5.52. Використавши значення енергій атомізації графіту (718 кДж/моль) та хлору (243 кДж/моль), а також стандартної ентальпії утворення карбон тетрахлориду, визначте енергію зв'язку C—Cl в молекулі CCl_4.

5.53. Виходячи із значень енергій зв'язків N—H (391 кДж/моль), N—Cl (200 кДж/моль), енергій атомізації хлору (243 кДж/моль) та хлороводню (432 кДж/моль), обчисліть зміну ентальпії в реакції



$$NH_3\ (г) + Cl_2\ (г) = NH_2Cl\ (р) + HCl\ (г).$$

5.54. Визначте стандартну теплоту утворення газоподібного іона хлору, якщо енергія атомізації хлору дорівнює

243 кДж/моль, а енергія спорідненості атома хлору до електрона — 351 кДж/моль.

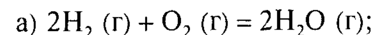
5.55. Що таке енергія кристалічної гратки? Визначте енергію кристалічної гратки натрій хлориду, виходячи з теплоти утворення сполуки, енергії атомізації хлору, енергії спорідненості атома хлору до електрона (відповідні значення взяти з попередньої задачі), а також енергії іонізації атома натрію (496 кДж/моль) та сублімації натрію (108,3 кДж/моль).

5.56. Енергія кристалічної гратки амоній хлориду дорівнює 683 кДж/моль. Обчисліть енергію спорідненості аміаку до протона, якщо стандартна ентальпія утворення газоподібного іона H^+ дорівнює 1533 кДж/моль, а газоподібного іона Cl^- становить –243 кДж/моль.

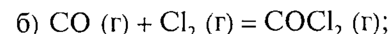
5.57. Що таке ентропія? Як змінюється ентропія при перетворенні твердої речовини на рідину, рідини на газ, газу на тверду речовину; при розчиненні твердої речовини у воді та газу у воді?

5.58. Чому на відміну від стандартної ентальпії утворення простої речовини її ентропія для стандартного стану не дорівнює нулю? Коли ентропія має нульове значення?

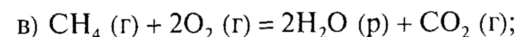
5.59. Не виконуючи обчислень, визначте (де можливо) знак ΔS для таких перетворень:



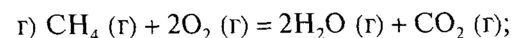
а) $2H_2$ (г) + O_2 (г) = $2H_2O$ (г);



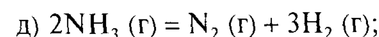
б) CO (г) + Cl_2 (г) = $COCl_2$ (г);



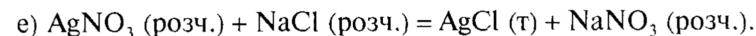
в) CH_4 (г) + $2O_2$ (г) = $2H_2O$ (р) + CO_2 (г);



г) CH_4 (г) + $2O_2$ (г) = $2H_2O$ (г) + CO_2 (г);

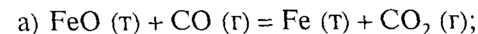


д) $2NH_3$ (г) = N_2 (г) + $3H_2$ (г);

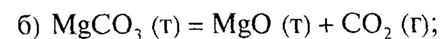


е) $AgNO_3$ (розч.) + NaCl (розч.) = AgCl (т) + $NaNO_3$ (розч.).

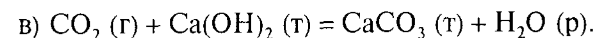
5.60. Користуючись таблицею стандартних ентропій (див. Додаток), визначте ΔS^0 для реакцій:



а) FeO (т) + CO (г) = Fe (т) + CO_2 (г);



б) $MgCO_3$ (т) = MgO (т) + CO_2 (г);



в) CO_2 (г) + $Ca(OH)_2$ (т) = $CaCO_3$ (т) + H_2O (р).

5.61. Що таке енергія Гіббса? Який існує зв'язок цієї величини з ентальпією та ентропією?

5.62. Виходячи із значень стандартних ентальпій утворення та ентропій, наведених у додатку, обчисліть стандартні

енергії Гіббса для карбон (IV) оксиду, барій сульфату, амоній хлориду, фосфор (V) оксиду. Зіставте одержані дані з наведеними у довіднику.

5.63. Які властивості сполук можна характеризувати, маючи у своєму розпорядженні значення їх енергій Гіббса?

5.64. На рис.5.1 зображено залежності зміни енергії Гіббса від температури для реакцій $C + O_2 = CO_2$; $2CO + O_2 = 2CO_2$ та $2C + O_2 = 2CO$. Яка лінія та якому перетворенню відповідає і чому?

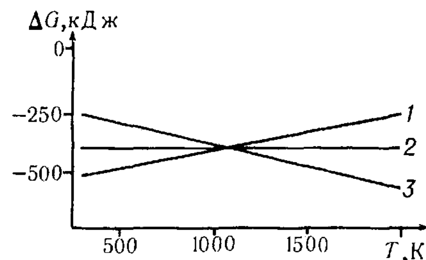


Рис. 5.1. Залежності ΔG від температури для реакцій:

1 — C (гр) + O_2 (г) = CO_2 (г); *2* — 2C (гр) + O_2 (г) = 2CO (г); *3* — 2CO (г) + O_2 (г) = $2CO_2$ (г)

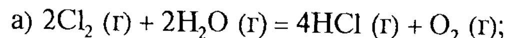
5.65. Проаналізуйте такі процеси, що відбуваються мимовільно, з точки зору зміни ентальпії та ентропії: а) вибух суміші водню та хлору; б) випаровування ефіру; в) розкладання амоній дихромату; г) вибух воднево-кисневої суміші.

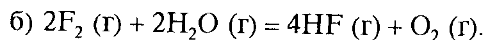
5.66. Проаналізувавши рівняння $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, визначте можливість самодовільного перебігу реакції за таких умов: а) $\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$; б) $\Delta H < 0$; $\Delta S < 0$; в) $\Delta H > 0$; $\Delta S < 0$; г) $\Delta H < 0$; $\Delta S > 0$.

5.67. Чи можна в деяких випадках зробити висновок про можливість перебігу реакції тільки на підставі знаку величини ΔH чи ΔS? Відповідь обгрунтуйте.

5.68. Чи завжди реакція, для якої $\Delta G < 0$, дійсно відбувається? Відповідь аргументуйте.

5.69. За допомогою розрахунків визначте можливість перебігу реакцій за стандартних умов:

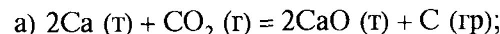

а) $2Cl_2$ (г) + $2H_2O$ (г) = 4HCl (г) + O_2 (г);

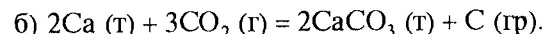

б) $2F_2$ (г) + $2H_2O$ (г) = 4HF (г) + O_2 (г).

Чи зміниться відповідь, якщо в першій реакції братиме участь рідка вода?

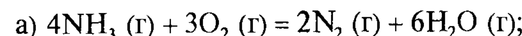
5.70. Чи може ферум (III) оксид реагувати з водою за стандартних умов? Відповідь підтвердіть розрахунками.

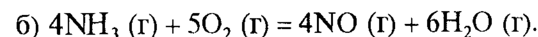
5.71. За допомогою розрахунків визначте, чи може реагувати кальцій з вуглекислим газом за стандартних умов згідно з такими хімічними рівняннями:


а) 2Ca (т) + CO_2 (г) = 2CaO (т) + C (гр);


б) 2Ca (т) + $3CO_2$ (г) = $2CaCO_3$ (т) + C (гр).

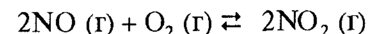
5.72. Користуючись табличними даними, але не проводячи розрахунків, зробіть висновок про те, яка з двох реакцій найбільш ймовірна:


а) $4NH_3$ (г) + $3O_2$ (г) = $2N_2$ (г) + $6H_2O$ (г);


б) $4NH_3$ (г) + $5O_2$ (г) = 4NO (г) + $6H_2O$ (г).

5.73. За допомогою розрахунків визначте, чи можливе відновлення ферум (III) оксиду воднем до металу за стандартних умов. Обчисліть температуру, вище якої починається ця реакція, вважаючи, що ентальпія та ентропія не залежать від температури.

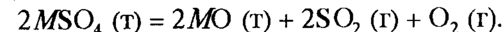
5.74. Виконавши необхідні обчислення, з'ясуйте, яка реакція (пряма чи зворотна) має відбуватися в системі


$$2NO\ (г) + O_2\ (г) \rightleftarrows 2NO_2\ (г)$$

за стандартних умов? Визначте температуру, при якій встановлюється рівновага. Залежністю ентальпії та ентропії від температури знехтуйте.

5.75. Яка речовина — CaO чи BaO — активніше реагує з водою? Відповідь підтвердіть розрахунками.

5.76. За допомогою обчислень знайдіть значення температур, вище яких починається розкладання сульфатів лужноземельних елементів за такою схемою:


$$2MSO_4\ (т) = 2MO\ (т) + 2SO_2\ (г) + O_2\ (г).$$

Порівняйте термічну стійкість сполук та зробіть необхідні коментарі.

5.77. На підставі розрахунків зробіть висновок щодо того, яка сіль є більш термостійкою — цинк карбонат чи кадмій карбонат.

5.78. Чи можна відповісти на питання попередньої задачі, враховуючи розрахунки ΔH, а не ΔG? Дайте необхідні обгрунтування, підтвердіть свою думку відповідними розрахунками.

5.79. Використовуючи діаграму залежності ΔG утворення оксидів (у перерахунку на 1 моль кисню як реагента) від

температури, подану на рис. 5.2, визначте, оксиди яких металів і в яких умовах можна відновити вуглецем або карбон (II) оксидом.

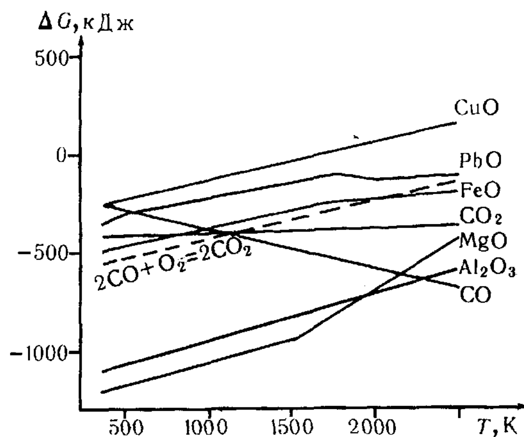


Рис. 5.2. Залежності ΔG утворення оксидів від температури

5.80. Амоній нітрат може розкладатися при нагріванні, зазнаючи окисно-відновних перетворень згідно зі схемами

$$N_2\ (г) + O_2\ (г) + H_2O\ (г) \leftarrow NH_4NO_3\ (т) \rightarrow N_2O\ (г) + H_2O\ (г),$$

або з утворенням аміаку та кислоти. За допомогою обчислень визначте, яка реакція найбільш ймовірна за стандартних умов, наприклад при ударі, а яка — при підвищеній температурі, наприклад 600 K. Залежністю ΔH та ΔS від температури знехтуйте.

5.81. Обчисліть температуру, вище якої можливе розщеплення молекули кисню на атоми, якщо зміна ентропії для цього процесу становить 322 Дж/(моль · K), а енергія атомізації кисню дорівнює 493,6 кДж/моль.

5.82. Дайте визначення швидкості хімічної реакції.

5.83. Які основні фактори впливають на швидкість гомота гетерогенної реакцій і як саме?

5.84. Збільшується, зменшується чи залишається постійною з часом швидкість: а) гомогенної реакції; б) гетерогенної реакції? Відповідь обгрунтуйте.

5.85. Охарактеризуйте причини повільного (швидкого) перебігу таких хімічних перетворень: а) іржавіння заліза;

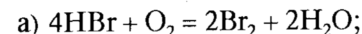
б) полімеризації етилену; в) нейтралізації розчину лугу розчином кислоти; г) розкладання вугільної кислоти; д) реакції аргентум нітрату з натрій хлоридом (реагенти розчинені у воді); е) взаємодії в суміші твердих речовин — гашеного вапна та амоній хлориду.

5.86. Сформулюйте закон діючих мас. Що таке константа швидкості реакції та який її фізичний зміст? Від чого залежить константа швидкості реакції та чи може змінюватися її значення протягом реакції?

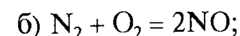
5.87. Чи в усіх випадках можна передбачити характер математичної залежності швидкості реакції від концентрації? Відповідь обгрунтуйте.

5.88. Що називається порядком та молекулярністю реакції? В яких випадках порядок і молекулярність реакції збігаються за величиною, а в яких відмінні одне від одного? Чи можуть вони дорівнювати нулю або набувати дробового значення?

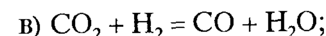
5.89. В одну чи кілька стадій найбільш ймовірний перебіг таких реакцій за участю газів:



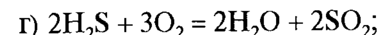
а) $4HBr + O_2 = 2Br_2 + 2H_2O$;



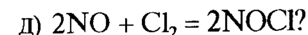
б) $N_2 + O_2 = 2NO$;



в) $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$;



г) $2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$;

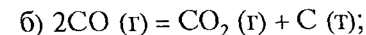


д) $2NO + Cl_2 = 2NOCl$?

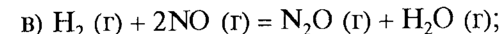
Відповідь аргументуйте.

5.90. Напишіть вирази кінетичного рівняння для таких простих реакцій, тобто тих, що відбуваються в одну стадію:

а) $PCl_3\ (г) + Cl_2\ (г) = PCl_5\ (г)$;



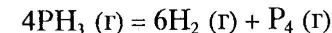
б) $2CO\ (г) = CO_2\ (г) + C\ (т)$;



в) $H_2\ (г) + 2NO\ (г) = N_2O\ (г) + H_2O\ (г)$;

г) $Al_2(SO_4)_3\ (т) = Al_2O_3\ (т) + 3SO_3\ (г)$.

5.91. Як зміниться швидкість реакції



$$4PH_3\ (г) = 6H_2\ (г) + P_4\ (г)$$

при зменшенні концентрації фосфіну в 5 разів, якщо експериментально встановлено, що розкладання фосфіну — реакція першого порядку. В одну чи кілька стадій відбувається це перетворення?

5.92. У скільки разів треба підвищити тиск у газовій суміші, щоб швидкість реакції $2A + B = C$ збільшилася у 27 разів?

5.93. Як зміниться швидкість реакції

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

при збільшенні концентрації NO вдвічі, концентрації O_2 — втричі та одночасному підвищенні тиску вдвічі?

5.94. У скільки разів слід збільшити концентрацію кисню, щоб при зменшенні концентрації сірчистого газу втричі швидкість реакції утворення сірчаного ангідриду залишилася незмінною?

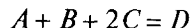
5.95. У перший резервуар помістили 1 моль газу *A* та 2 моль газу *B*, в другий, такої самої місткості, — 2 моль газу *A* та 1 моль газу *B*. Температури реакційних сумішей однакові. Чи з однаковою швидкістю відбуватимуться в обох резервуарах реакції $A + B = C$; $A + 2B = E$?

5.96. Як зміниться швидкість реакції

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3,$$

якщо об'єм системи: а) зменшити вдвічі; б) збільшити втричі?

5.97. Експериментально встановлено, що швидкість реакції



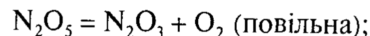
$$A + B + 2C = D$$

зростає вчетверо при збільшенні концентрації *A* у 2 рази, не залежить від концентрації *B* та зростає вдвічі при збільшенні концентрації *C* у 2 рази. Напишіть математичний вираз закону діючих мас для цієї реакції. В одну чи кілька стадій вона відбувається?

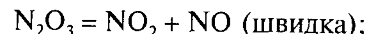
5.98. У скільки разів зросте швидкість реакції

$$2N_2O_5\ (г) = 2N_2O_4\ (г) + O_2\ (г)$$

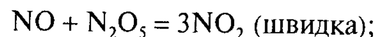
при збільшенні концентрації N_2O_5 вдвічі, якщо відомо, що реакція є складною і відбувається за такими стадіями:



$$N_2O_5 = N_2O_3 + O_2\ (\text{повільна});$$



$$N_2O_3 = NO_2 + NO\ (\text{швидка});$$

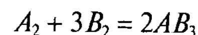


$$NO + N_2O_5 = 3NO_2\ (\text{швидка});$$

$$2NO_2 = N_2O_4\ (\text{швидка})?$$

5.99. Реакція $A \rightarrow B$ має нульовий порядок. Що можна сказати про швидкість цієї реакції?

5.100. У певний момент перебігу реакції



$$A_2 + 3B_2 = 2AB_3$$

у замкненому об'ємі концентрації A_2, B_2 та AB_3 відповідно становили 2, 0,5 та 4 моль/л. Визначте вихідні концентрації реагентів.

5.101. Через деякий час після початку реакції водню з парою йоду концентрації водню, йоду та йодоводню відповідно становили 0,049, 0,024 та 0,010 моль/л. Визначте концентрації речовин у той момент, коли концентрація водню стане меншою за вказану на 0,012 моль/л.

5.102. При 508 °C константа швидкості реакції водню з парою йоду дорівнює 0,16. Вихідні концентрації водню та йоду відповідно становили 0,05 та 0,06 моль/л. Чому дорівнювала швидкість реакції на її початку, а також тоді, коли концентрація йоду зменшилася вдвічі?

5.103. Які причини збільшення швидкості реакції з підвищенням температури? Що таке температурний коефіцієнт швидкості реакції? Дайте визначення енергії активації.

5.104. Чому при підвищенні температури збільшується швидкість як ендотермічної, так і екзотермічної реакції?

5.105. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при підвищенні температури на 30 °C константа швидкості реакції збільшується в 13,8 раза?

5.106. Дві реакції відбуваються при 20 °C з однаковою швидкістю. Яке буде співвідношення швидкостей цих реакцій при 70 °C, якщо температурний коефіцієнт швидкості однієї з них дорівнює 2, а іншої — 3?

5.107. Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2,5. У скільки разів зменшиться швидкість реакції при зниженні температури на 25 °C? Як зміниться при цьому константа швидкості реакції?

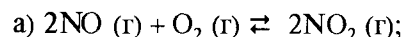
5.108. На скільки градусів слід підвищити температуру, щоб швидкість реакції збільшилася у 40 разів, якщо температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 4?

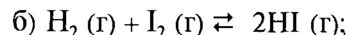
5.109. Два реагенти змішали у стехіометричному відношенні. Через 10 хв після початку реакції, що відбувається при 120 °C, кожна з речовин прореагувала наполовину. Скільки треба часу, щоб досягти такого самого ступеня перетворення при 80 та 170 °C, якщо температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2,5?

5.110. Виведіть формулу для розрахунку температурного коефіцієнта швидкості реакції, якщо відомо час, за який при двох різних температурах досягається однаковий ступінь перетворення речовини.

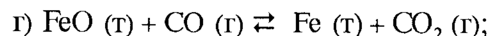
5.111. Опишіть стан хімічної рівноваги. Як змінюються швидкості прямої та зворотної реакцій з початку перетворення до моменту досягнення рівноваги? Чи припиняється пряма (зворотна) реакція після встановлення рівноваги?

5.112. Виходячи з рівності швидкостей прямої та зворотної реакцій, виведіть математичні вирази для констант рівноваги у кожній з наведених нижче реакційних систем:


а) $2NO\ (г) + O_2\ (г) \rightleftarrows 2NO_2\ (г)$;


б) $H_2\ (г) + I_2\ (г) \rightleftarrows 2HI\ (г)$;

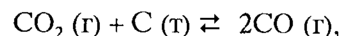
в) $2NH_3\ (г) \rightleftarrows N_2\ (г) + 3H_2\ (г)$;


г) $FeO\ (т) + CO\ (г) \rightleftarrows Fe\ (т) + CO_2\ (г)$;

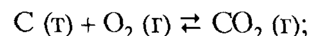
д) $CaCO_3\ (т) \rightleftarrows CaO\ (т) + CO_2\ (г)$.

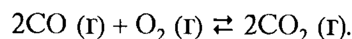
5.113. Які фактори впливають на зміну значення константи рівноваги: зміна тиску, температури або концентрацій реагентів та продуктів реакції, заміна каталізатора?

5.114. Запишіть вираз для константи рівноваги

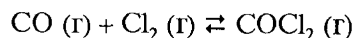

$$CO_2\ (г) + C\ (т) \rightleftarrows 2CO\ (г),$$

увівши в нього константи рівноваг


$$C\ (т) + O_2\ (г) \rightleftarrows CO_2\ (г);$$

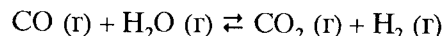

$$2CO\ (г) + O_2\ (г) \rightleftarrows 2CO_2\ (г).$$

5.115. Реакція


$$CO\ (г) + Cl_2\ (г) \rightleftarrows COCl_2\ (г)$$

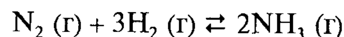
відбувається в закритій посудині місткістю 40 л. У рівноважній суміші міститься 56 г CO, 142 г Cl_2 та 198 г $COCl_2$. Визначте константу рівноваги.

5.116. Вихідні концентрації карбон (II) оксиду та водяної пари відповідно становлять 3 та 2 моль/л. Константа рівноваги


$$CO\ (г) + H_2O\ (г) \rightleftarrows CO_2\ (г) + H_2\ (г)$$

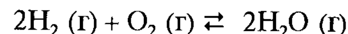
при 850 °С дорівнює 1. Обчисліть рівноважні концентрації речовин.

5.117. Константа рівноваги


$$N_2\ (г) + 3H_2\ (г) \rightleftarrows 2NH_3\ (г)$$

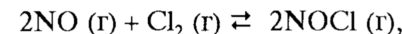
при 400 °С дорівнює 0,1 $л^2/моль^2$. Рівноважні концентрації водню та аміаку відповідно становлять 0,20 та 0,08 моль/л. Визначте вихідну концентрацію азоту, враховуючи, що перетворення відбувається у закритому реакторі.

5.118. Константа рівноваги


$$2H_2\ (г) + O_2\ (г) \rightleftarrows 2H_2O\ (г)$$

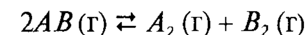
при деякій температурі дорівнює 1 л/моль. Визначте рівноважні концентрації речовин, якщо вихідна концентрація кожного з реагентів дорівнювала 2 моль/л, а реакція здійснювалася у постійному об'ємі.

5.119. Вихідні концентрації нітроген (II) оксиду та хлору відповідно дорівнюють 0,5 та 0,3 моль/л. Обчисліть константу рівноваги


$$2NO\ (г) + Cl_2\ (г) \rightleftarrows 2NOCl\ (г),$$

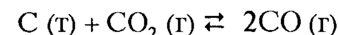
якщо до моменту досягнення рівноваги прореагувало 25 % нітроген (II) оксиду. Реакція відбувається у замкненому просторі.

5.120. Константа рівноваги


$$2AB\ (г) \rightleftarrows A_2\ (г) + B_2\ (г)$$

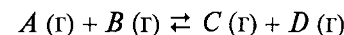
при деякій температурі дорівнює 4. Який ступінь термічного розкладання *AB* в момент досягнення рівноваги за цих умов?

5.121. Парціальний тиск вуглекислого газу при досягненні рівноваги в системі


$$C\ (т) + CO_2\ (г) \rightleftarrows 2CO\ (г)$$

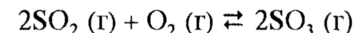
дорівнює 20,26 кПа, а загальний тиск газової суміші становить 101,3 кПа. Визначте константу рівноваги.

5.122. Хімічна рівновага


$$A\ (г) + B\ (г) \rightleftarrows C\ (г) + D\ (г)$$

встановилася при концентраціях речовин *A*, *B*, *C* та *D*, що дорівнювали відповідно 1, 2, 3 та 4 моль/л. У системі збільшили кількість речовини *B* вдвічі. Обчисліть концентрації всіх речовин у момент встановлення нової рівноваги.

5.123. При 900 K константа рівноваги


$$2SO_2\ (г) + O_2\ (г) \rightleftarrows 2SO_3\ (г)$$

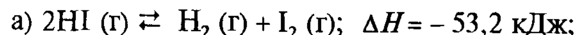
дорівнює 10 л/моль. Чи відбуватиметься при цій температурі реакція (якщо так, то яка — пряма чи зворотна) в таких сумішах:

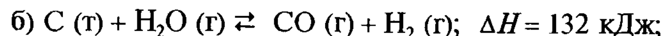
а) 2 моль SO_2, 1 моль O_2, 2 моль SO_3;

б) 0,5 моль SO_2, 0,25 моль O_2, 1 моль SO_3;

в) 1 моль SO_2, 0,4 моль O_2, 2 моль SO_3?

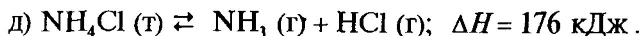
5.124. Чи впливає (якщо так, то як саме) на наведені нижче хімічні рівноваги: а) підвищення температури; б) підвищення тиску?


а) $2HI\ (г) \rightleftarrows H_2\ (г) + I_2\ (г)$; $\Delta H = -53{,}2$ кДж;

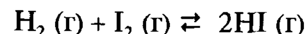

б) $C\ (т) + H_2O\ (г) \rightleftarrows CO\ (г) + H_2\ (г)$; $\Delta H = 132$ кДж;

в) $2SO_2\ (г) + O_2\ (г) \rightleftarrows 2SO_3\ (г)$; $\Delta H = -198$ кДж;

г) $CO_2\ (г) + C\ (т) \rightleftarrows 2CO\ (г)$; $\Delta H = 172$ кДж;

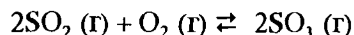

д) $NH_4Cl\ (т) \rightleftarrows NH_3\ (г) + HCl\ (г)$; $\Delta H = 176$ кДж.

5.125. У скільки разів більше порівняно із стехіометричною кількістю слід узяти водню, щоб перетворити 95 % йоду на йодоводень, якщо константа рівноваги


$$H_2\ (г) + I_2\ (г) \rightleftarrows 2HI\ (г)$$

при температурі 445 °С дорівнює 50?

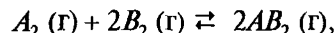
5.126. Рівновага


$$2SO_2\ (г) + O_2\ (г) \rightleftarrows 2SO_3\ (г)$$

встановилася при концентраціях SO_2, O_2 та SO_3 відповідно 0,1, 0,05 та 0,9 моль/л. Як зміниться швидкість прямої та зворотної реакцій при збільшенні тиску вдвічі? Чи зміститься рівновага реакції? Виконайте необхідні розрахунки.

5.127. Константа деякої рівноваги при 273 К дорівнює $2 \cdot 10^{-3}$, а при 573 К — $5 \cdot 10^{-5}$. Який знак має ΔH прямої реакції?

5.128. Чи зміститься хімічна рівновага (якщо так, то в який бік)


$$A_2\ (г) + 2B_2\ (г) \rightleftarrows 2AB_2\ (г),$$

якщо тиск збільшити вдвічі й одночасно підвищити температуру на 20 °С? Температурні коефіцієнти швидкостей прямої та зворотної реакцій відповідно дорівнюють 2 та 3. Екзотермічною чи ендотермічною є пряма реакція?

Глава 6

РОЗЧИНИ. СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ КІЛЬКІСНОГО СКЛАДУ РОЗЧИНІВ. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗБАВЛЕНИХ РОЗЧИНІВ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ

Розчином називається гомогенна (однорідна) суміш двох чи кількох речовин. Залежно від агрегатного стану розрізняють тверді, рідкі та газоподібні розчини. Найчастіше зустрічаються рідкі розчини. Найважливішим розчинником є вода, тому матеріал цього, а також наступного розділів майже повністю присвячено водним розчинам.

Розчинення — складний процес, що включає як фізичні явища (руйнування структур розчинюваної речовини та розчинника, взаємна дифузія часточок речовини та розчинника тощо), так і хімічні. До останніх належить насамперед сольватація (у водних розчинах — гідратація) — процес приєднання молекул розчинника до часточок розчиненої речовини (молекул, іонів) з утворенням сольватів (гідратів). Чимало сполук, що містять молекули розчинника, виділено з розчинів. Найважливішими серед них є кристалогідрати: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $BaCl_2 \times 2H_2O$ та ін. Можливе і більш глибоке перетворення речовин під дією розчинника, наприклад, гідроліз (див. главу 7).

Утворення розчину здебільшого супроводжується певним термічним ефектом, що є алгебраїчною сумою термоефектів усіх стадій процесу розчинення. Найбільший внесок до енергетики розчинення дають дві стадії — руйнування структури речовин, насамперед, кристалічної гратки розчинюваної речовини (ендотермічна стадія) та хімічна взаємодія між часточками розчинюваної речовини та розчинника (екзотермічна стадія).

Енергетичною характеристикою процесу утворення розчину є *ентальпія розчинення*. Вона визначається зміною ентальпії при розчиненні 1 моль речовини у великій кількості даного розчинника. Інколи замість ентальпії розчинення використовують термін теплота розчинення.

■ **Приклад 1.** При розчиненні у воді 1 г калій хлориду було поглинуто 0,23 кДж теплоти. Визначити ентальпію розчинення солі.

Розв'язання. Складаємо пропорцію і розв'язуємо її.

При розчиненні 1 г KCl поглинається 0,23 кДж;

74,5 г KCl (1 моль) — x кДж;

$x = 17{,}1$ кДж.

Відповідь. Ентальпія розчинення калій хлориду дорівнює 17,1 кДж/моль.

■ **Приклад 2.** На скільки градусів зменшиться температура при розчиненні 10,1 г калій нітрату в 190 г води, якщо ентальпія розчинення солі дорівнює 34,9 кДж/моль? Вважати, що питома теплоємність розчину така сама, як і води, і дорівнює 4,18 Дж/(г · К).

Розв'язання. Визначаємо, скільки теплоти поглинається при утворенні розчину.

При розчиненні 101 г KNO_3 (1 моль) поглинається 34,9 кДж;

$$10{,}1 \text{ г } KNO_3 \text{ — } x \text{ кДж};$$

$$x = 3{,}49 \text{ кДж, або } 3490 \text{ Дж}.$$

Прийнявши до уваги, що питома теплоємність дорівнює кількості теплоти, яка необхідна для нагрівання 1 г речовини на 1 °С, записуємо формулу для питомої теплоємності розчину:

$$c_m = \Delta H/(m\Delta t),$$

де m — маса розчину; ΔH — кількість поглинутої теплоти при розчиненні; Δt — зміна температури при розчиненні. Визначаємо, на скільки градусів зменшиться температура при утворенні розчину:

$$\Delta t = \Delta H/c_m m = 3490/4{,}18 \cdot (10{,}1 + 190) = 4{,}17 \text{ °C}.$$

Відповідь. При розчиненні температура зменшиться на 4,17 °С.

Здатність речовини розчинятися в даному розчиннику за даних умов (температурі, тиску) характеризується *розчинністю* — максимальною масою речовини, яка може розчинитися у 100 г розчинника. Розчин із граничним вмістом розчиненої речовини називається *насиченим*. Іноді розчинність виражають масовою часткою розчиненої речовини у насиченому розчині.

Розчинність газів у рідинах із збільшенням температури зменшується, а із підвищенням тиску збільшується. Остання залежність описується законом Генрі:

$$m = kp,$$

де m — маса газу, що припадає на дану масу розчинника; p — тиск (у разі суміші газів — парціальний); k — коефіцієнт пропорційності.

Часто розчинність газів у рідинах характеризують *коефіцієнтом абсорбції* — числом об'ємів газу, що розчиняються в одному об'ємі розчинника з утворенням насиченого розчину. Слід зазначити, що об'єм розчинюваного газу (а отже і коефіцієнт абсорбції) не залежить при незмінній температурі від парціального тиску газу. Цей висновок випливає із закону Генрі. Дійсно, при збільшенні тиску газу в n разів маса розчиненого газу також збільшиться в n разів, але об'єм цієї

маси (при новому тиску) буде таким самим, що і попередньої (при початковому тиску)*.

Розчинність твердих речовин у рідинах практично не залежить від тиску, але залежить від температури, причому, як правило, збільшується при її зростанні. Останнє використовують на практиці (очищення речовин методом перекристалізації).

■ **Приклад 3.** Розчинність деякої безводної солі при 80 °С становить 25 г, а при 10 °С — 10 г на 100 г води. Скільки грамів солі виділиться при охолодженні 100 г насиченого при 80 °С розчину до 10 °С?

Розв'язання. Виходячи з даних розчинності солі із 25 + 100 = = 125 г насиченого при 80 °С розчину при охолодженні має виділитися 25 – 10 = 15 г солі. Розраховуємо, скільки грамів солі виділиться із 100 г насиченого при 80 °С розчину:

$$m = 15 \cdot 100/125 = 12 \text{ г}.$$

Відповідь. При охолодженні розчину виділиться 12 г солі.

■ **Приклад 4.** Які маси води та щавлевої кислоти $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ треба взяти для того, щоб добути при перекристалізації 20 г дигідрату кислоти охолодженням насиченого при 90 °С розчину до 10 °С? Розчинність безводної кислоти при 90 та 10 °С відповідно становить 120 та 5,3 г на 100 г води.

Розв'язання. Спочатку визначаємо розчинність кристалогідрату при 90 та 10 °С:

$$M(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 126 \text{ г/моль}; \quad M(H_2C_2O_4) = 90 \text{ г/моль}.$$

Розрахунок для 90 °С:

90 г безводної кислоти відповідає 126 г дигідрату

120 г — x г

$$x = 168 \text{ г}.$$

Оскільки 168 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ містять 168 – 120 = 48 г води, то для розчинення цієї маси кристалогідрату при 90 °С потрібно 100 – – 48 = 52 г води. Розчинність кристалогідрату при 90 °С становить

$$168 \cdot 100/52 = 323 \text{ г } H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O \text{ в } 100 \text{ г води}.$$

Розрахунок для 10 °С:

90 г безводної кислоти відповідає 126 г кристалогідрату

5,3 г — y г

$$y = 7{,}42 \text{ г}.$$

* Випливає з формули Менделєєва—Клапейрона $pV = mRT/M$.

У 7,42 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ міститься 7,42 – 5,30 = 2,12 г води. Для розчинення 7,42 г кристалогідрату при 10 °С потрібно 100 – 2,12 = = 97,88 г води. Розчинність $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ при 10 °С становить

$$7{,}42 \cdot 100/97{,}88 = 7{,}58 \text{ г в } 100 \text{ г води.}$$

Тепер знаходимо, скільки грамів води та кристалогідрату слід узяти, щоб добути після перекристалізації 20 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$:

розчин 323 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в 100 г води виділяє 323 – 7,58 = = 315,42 г кристалогідрату;

розчин z г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в q г води — 20 г кристалогідрату;

$$z = 323 \cdot 20/315{,}42 = 20{,}5 \text{ г}; \quad q = 100 \cdot 20/315{,}42 = 6{,}34 \text{ г}.$$

Відповідь. Для добування 20 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ перекристалізацією треба взяти 20,5 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ та 6,34 г води.

Кількісний склад розчину визначається його концентрацією. Існує кілька способів вираження концентрації розчинів.

Масова частка розчиненої речовини $B\,(w_B)$ — дорівнює відношенню маси речовини B до маси розчину і виражається числом, меншим за одиницю, або у відсотках. Розчин із масовою часткою розчиненої речовини, наприклад, 5 %, — це такий розчин, у кожних 100 г якого міститься 5 г цієї речовини.

Молярна частка розчиненої речовини $B\,(x_B)$ — дорівнює відношенню кількості речовини B до сумарної кількості речовини та компонентів розчину і виражається числом, меншим за одиницю.

Молярна концентрація речовини $B\,(c_B)$ — дорівнює відношенню кількості речовини B до об'єму розчину (в літрах), має розмірність моль на літр (моль/л). Вживається скорочений запис одиниці молярної концентрації — *М*. Наприклад, 0,1 *М* NaCl означає децимолярний (0,1 моль/л) розчин натрій хлориду, в 1 л якого міститься 0,1 моль солі. Застарілий термін молярність вживати не рекомендується.

Молярна концентрація еквівалентів речовини $B\,[c_{ек}(B)]$ — дорівнює відношенню кількості речовини еквівалентів B до об'єму розчину (в літрах), має розмірність моль на літр (моль/л). Вживається скорочений запис одиниці молярної концентрації еквівалентів — н. Наприклад, 0,01 н. розчин HCl означає сантинормальний (0,01 моль/л) розчин хлороводню. Застарілі терміни нормальність та нормальна концентрація, а також символ *N* застосовувати не рекомендується.

■ **Приклад 5.** Обчислити масову частку натрій дигідрогенфосфату у розчині, що приготовлений розчиненням 10 г $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ у 100 г води.

Розв'язання. Знаходимо, яка маса безводної солі міститься у 10 г кристалогідрату:

$$M(NaH_2PO_4 \cdot H_2O) = 138 \text{ г/моль}; \quad M(NaH_2PO_4) = 120 \text{ г/моль};$$

У 138 г $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ міститься 120 г NaH_2PO_4;

у 10 г $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ — x г NaH_2PO_4;

$$x = 8{,}7 \text{ г}.$$

Обчислюємо масову частку безводної солі в розчині:

$$w(NaH_2PO_4) = 8{,}7/(100 + 10) = 0{,}0791.$$

Відповідь. Масова частка натрій дигідрогенфосфату у розчині становить 0,0791, або 7,91 %.

■ **Приклад 6.** Визначити молярну концентрацію та молярну концентрацію еквівалентів розчину сірчаної кислоти, якщо масова частка H_2SO_4 в ньому дорівнює 13 %, а густина розчину — 1,09 г/см^3.

Розв'язання. Оскільки молярна концентрація та молярна концентрація еквівалентів чисельно дорівнюють відповідно кількості речовини або кількості речовини еквівалентів, що містяться в 1 л розчину, то спочатку обчислюємо масу чистої сірчаної кислоти, що знаходиться в 1 л, або 1 · 1,09 = 1,09 кг розчину:

$$m(H_2SO_4) = 0{,}13 \cdot 1{,}09 = 0{,}1417 \text{ кг, або } 141{,}7 \text{ г}.$$

Знаходимо молярну концентрацію речовини:

$$M(H_2SO_4) = 98 \text{ г/моль};$$

$$c(H_2SO_4) = m(H_2SO_4)/[M(H_2SO_4) \cdot V(p)] =$$

$$= 141{,}7/(98 \cdot 1) = 1{,}446 \text{ моль/л}.$$

Розраховуємо молярну концентрацію еквівалентів H_2SO_4. Оскільки $M_{ек}(H_2SO_4) = M(H_2SO_4) : 2 = 49$ г/моль*, а молярну концентрацію еквівалентів розраховують за формулою

$$c_{ек}(H_2SO_4) = m(H_2SO_4)/[M_{ек}(H_2SO_4) \cdot V(p)],$$

то очевидно, що $c_{ек}(H_2SO_4) = 2c(H_2SO_4) = 2 \cdot 1{,}446 = 2{,}892$ моль/л.

Відповідь. Молярна концентрація розчину сірчаної кислоти дорівнює 1,446 моль/л, а молярна концентрація еквівалентів — 2,892 моль/л.

* Вважаємо, що сірчана кислота використовується як двохосновна кислота (для інших випадків в умовах задач даються відповідні вказівки).

Зробимо узагальнення, що спрощують розрахунки концентрацій розчинів:

1) відношення значень молярної концентрації та молярної концентрації еквівалентів обернено пропорційне відношенню молярної маси та молярної маси еквівалента розчиненої речовини;

2) молярна концентрація еквівалентів речовини у z разів більша за її молярну концентрацію (z — еквівалентне число, див. главу 1).

Неважко дійти висновку, що однакові об'єми розчинів з рівними молярними концентраціями еквівалентів містять такі порції речовин, які повністю витрачаються, реагуючи одна з одною. Для загального випадку об'єми розчинів, що прореагували, обернено пропорційні їх молярним концентраціям еквівалентів:

$$V_1 : V_2 = c_{ек\,2} : c_{ек\,1}, \quad \text{або} \quad c_{ек\,1} \cdot V_1 = c_{ек\,2} \cdot V_2.$$

■ **Приклад 7.** Який об'єм 0,1 н. розчину сірчаної кислоти треба взяти для повної нейтралізації розчину 1 г аміаку в 50 мл води? Густину розчину аміаку вважати рівною густині води.

Розв'язання. Розраховуємо молярну концентрацію еквівалентів розчину аміаку.

Аміак у розчині утворює однокислотну основу, тому $M_{ек}(NH_3) = M(NH_3) = 17$ г/моль.

Об'єм розчину аміаку становить m (р) : ρ (р) = (1 + 50) : 1 = 51 мл, або 0,051 л.

$$c_{ек}(NH_3) = m(NH_3)/[M_{ек}(NH_3) \cdot V(р)] = 1/(17 \cdot 0{,}051) = 1{,}15 \text{ моль/л}.$$

Тепер обчислюємо об'єм розчину кислоти, необхідний для нейтралізації розчину аміаку:

$$c_{ек}(NH_3) \cdot V(р, NH_3) = c_{ек}(H_2SO_4) \cdot V(р, H_2SO_4);$$

$$V(р, H_2SO_4) = c_{ек}(NH_3) \cdot V(р, NH_3)/c_{ек}(H_2SO_4) =$$

$$= 1{,}15 \cdot 0{,}051/0{,}1 = 0{,}586 \text{ л}.$$

Відповідь. Для нейтралізації розчину аміаку необхідно взяти 0,586 л 0,1 н. розчину сірчаної кислоти.

Важливими фізичними властивостями рідких розчинів є осмотичний тиск, тиск пари розчинника над розчином, температури замерзання (кристалізації розчинника) та кипіння. Для розбавлених розчинів, в яких ефекти взаємодії розчинника з розчиненою речовиною незначні, названі властивості практично не залежать від хімічної природи речовини, а визначаються лише числом її часточок (кількістю речовини) та кількістю розчинника.

Осмос — явище дифузії розчинника у розчин через напівпроникну перегородку*, що розміщується між ними. Молекули розчинника можуть проходити крізь перегородку в обох напрямах, але їх перехід з чистого розчинника у розчин здійснюється інтенсивніше, оскільки концентрація молекул розчинника у самому розчиннику вища, ніж у розчині. Зрівняти швидкості цих двох протилежних процесів, тобто припинити надходження молекул розчинника у розчин, можна, створивши на розчин певний тиск, який називається *осмотичним тиском*. Роль останнього може відігравати гідростатичний тиск (виникає тоді, коли рівень розчину в системі, де відбувається осмос, стає вищим за рівень розчинника).

Для розбавленого розчину неелектроліту осмотичний тиск пропорційний молярній концентрації розчиненої речовини та абсолютній температурі (закон Вант-Гоффа):

$$\pi = cRT.$$

Формула має такий вигляд за умови, що осмотичний тиск π виражений у кілопаскалях і використовується значення універсальної газової сталої R = 8,31 Дж/(моль · К). Після нескладних перетворень цієї формули можна дістати вираз, аналогічний формулі Менделеєва — Клапейрона:

$$\pi V = mRT/M,$$

де M — молярна маса розчиненої речовини, г/моль; m — маса розчиненої речовини, г; V — об'єм розчину, л.

Отже, осмотичний тиск дорівнює тиску, що створювала б розчинена речовина, якби вона була газом і займала за даної температури об'єм, рівний об'ємові розчину.

Розчини з однаковим осмотичним тиском називаються *ізотонічними*.

■ **Приклад 8.** Визначити осмотичний тиск розчину, в 200 мл якого міститься 11,4 г цукру $C_{12}H_{22}O_{11}$. Температура розчину дорівнює 7 °С.

Розв'язання. Обчислюємо молярну концентрацію цукру:

$$M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342 \text{ г/моль}; \quad c = 11{,}4/(342 \cdot 0{,}2) = 0{,}167 \text{ моль/л}.$$

Знаходимо осмотичний тиск:

$$\pi = cRT = 0{,}167 \cdot 8{,}31 \cdot (273+7) = 389 \text{ кПа}.$$

Відповідь. Осмотичний тиск розчину дорівнює 389 кПа.

■ **Приклад 9.** Знайти молярну масу аніліну, якщо його розчин з масовою часткою аніліну 1 % при 0 °С має осмотичний тиск 244 кПа. Густину розчину вважати рівною густині води.

* Така перегородка проникна лише для молекул розчинника, але не для більших за розміром часточок розчиненої речовини.

Розв'язання. У кожних 100 г, або 100 мл (оскільки ρ (p) = 1) розчину міститься 1 г аніліну. Розраховуємо молярну масу аніліну:

$$\pi V = mRT/M; \quad M = mRT/\pi V = 1 \cdot 8{,}31 \cdot 273/(244 \cdot 0{,}1) = 93 \text{ г/моль}.$$

Відповідь. Молярна маса аніліну дорівнює 93 г/моль.

На кількісній аналогії між осмотичним та газовим тиском ґрунтується такий висновок: якщо в 22,4 л розчину міститься 1 моль неелектроліту, то осмотичний тиск такого розчину при 0 °С дорівнює 101,3 кПа. Цей висновок можна використати при розв'язуванні деяких задач.

■ **Приклад 10.** Визначити осмотичний тиск децимолярного розчину неелектроліту при 0 °С.

Розв'язання. Знаходимо кількість речовини неелектроліту, що припадає на 22,4 л децимолярного розчину:

1 л розчину містить 0,1 моль неелектроліту;

22,4 л розчину — x моль;

$x = 2{,}24$ моль.

Обчислюємо осмотичний тиск розчину, що прямо пропорційний кількості речовини неелектроліту:

$$\pi = 101{,}3 \cdot 2{,}24/1 = 227 \text{ кПа}.$$

Відповідь. Осмотичний тиск розчину дорівнює 227 кПа.

Присутність на поверхні (як і в об'ємі) розчину часточок нелеткої розчиненої речовини затруднює випаровування розчинника. Тому тиск його насиченої пари над розчином завжди нижчий, ніж над чистим розчинником при тій самій температурі. Для розбавлених розчинів неелектролітів тиск насиченої пари розчинника прямо пропорційний його молярній частці у розчині (закон Рауля):

$$p_1 = p_0 x_1,$$

де p_1 та p_0 — тиск насиченої пари над розчином та чистим розчинником відповідно, x_1 — молярна частка розчинника, що дорівнює відношенню кількості речовини розчинника до суми кількостей речовини усіх складових розчину.

Після перетворення наведеної формули одержуємо вираз для визначення пониження тиску насиченої пари над розчином, яке прямо пропорційне молярній частці розчиненої речовини:

$$p_0 - p_1 = \Delta p = p_0 x_2,$$

де x_2 — молярна частка розчиненої речовини. Неважко довести, що $x_1 + x_2 = 1$, а $x_2 = 1 - x_1$.

Надалі, коли йтиметься про тиск насиченої пари розчинника над розчином, вживатимемо спрощене словосполучення «тиск пари над розчином».

■ **Приклад 11. Визначити тиск пари над розчином 12 г сечовини $CO(NH_2)_2$ в 180 г води при 100 °С.**

Розв'язання. Розраховуємо молярну частку води в розчині:

$$M[CO(NH_2)_2] = 60 \text{ г/моль}; \quad M(H_2O) = 18 \text{ г/моль}.$$

Кількість речовини сечовини в розчині становить 12 : 60 = 0,2 моль, а води — 180 : 18 = 10 моль.

$$x_1 = \nu(H_2O)/\{\nu(H_2O) + \nu[CO(NH_2)_2]\} = 10/(10 + 0{,}2) = 0{,}98.$$

Тиск пари над чистою водою (p_0) при 100 °С (температура кипіння води) дорівнює 101,3 кПа. Тепер підставляємо значення x_1 та p_0 у відповідну формулу:

$$p_1 = p_0 x_1 = 101{,}3 \cdot 0{,}98 = 0{,}99 \text{ кПа}.$$

Розрахувати тиск пари можна також іншим способом:

$$p_1 = p_0 - \Delta p = p_0 - p_0 x_2 = 101{,}3 - 101{,}3 \cdot 0{,}2/(10 + 0{,}2) = 0{,}99 \text{ кПа}.$$

Відповідь. Тиск пари над розчином дорівнює 0,99 кПа.

■ **Приклад 12.** Визначити молярну масу неелектроліту, якщо тиск пари над його розчином у спирті з масовою часткою речовини 8 % при 20 °С становить 7,02 кПа, а тиск пари над чистим спиртом при цій самій температурі — 7,22 кПа.

Розв'язання. У кожних 100 г розчину міститься 92 г спирту та 8 г неелектроліту:

$$M(C_2H_5OH) = 46 \text{ г/моль}; \quad M(\text{неелектроліту}) = x;$$

$$\nu(C_2H_5OH) = 92 : 46 = 2 \text{ моль}; \quad \nu(\text{неелектроліту}) = 8 : x;$$

$$p_1 = p_0 x_1; \quad 7{,}02 = 7{,}22 \cdot 2 : (2 + 8/x); \quad x = 140{,}4 \text{ г/моль}.$$

Відповідь. Молярна маса неелектроліту дорівнює 140,4 г/моль.

Кипіння рідини відбувається тоді, коли тиск її насиченої пари дорівнює зовнішньому (атмосферному) тиску. Оскільки тиск пари над розчином завжди нижчий, ніж над чистим розчинником, то розчин, нагрітий до температури кипіння розчинника (наприклад, водний розчин до 100 °С при зовнішньому тиску 101,3 кПа), ще не закипає. Кипіння розчину починається при температурі, що перевищує температуру кипіння розчинника (коли тиск пари над розчином зрівняється із зовнішнім).

Температура замерзання розчину (кристалізації з нього розчинника) також відрізняється від такої для чистого розчинника: вона нижча за температуру замерзання розчинника. Наявність розчиненої речовини затруднює зближення молекул рідини, необхідне для формування кристалічної ґратки розчинника.

Підвищення температури кипіння розчину та *пониження температури його замерзання* порівняно з чистим розчинником пропорційні моляльній концентрації розчину c_m (виражається у молях розчиненої речовини на 1000 г розчинника):

$$\Delta t_{кип} = t_{кип}\text{ (розчин)} - t_{кип}\text{ (розчинник)} = k_{еб} c_m ;$$

$$\Delta t_{зам} = t_{зам}\text{ (розчинник)} - t_{зам}\text{ (розчин)} = k_{кр}\, c_m .$$

Коефіцієнти пропорційності $k_{еб}$ та $k_{кр}$ відповідно називаються *ебуліоскопічною* та *кріоскопічною константами* і для кожного розчинника мають певні значення, що не залежать від природи розчиненої речовини та концентрації розчину. Наприклад, $k_{еб}$ (H_2O) = 0,52; $k_{кр}$ (H_2O) = 1,86.

Слід зауважити, що при кипінні розчину з нього виділяється розчинник (у вигляді пари), концентрація розчиненої речовини збільшується, отже температура кипіння розчину безперервно зростає. Процес замерзання розчину також відбувається у певному інтервалі температур: з розчину кристалізується розчинник (наприклад, з водного — лід), концентрація розчину, що залишається рідким, зростає, а температура його замерзання весь час знижується. Тому, говорячи про температури кипіння та замерзання розчинів, мають на увазі температури початку цих процесів, коли в розчині певної концентрації утворюється перша бульбашка пари розчинника чи перший його кристалик. Індивідуальні речовини, на відміну від розчинів, зазнають фазових (агрегатних) перетворень при постійних температурах.

■ **Приклад 13.** Скільки грамів гліцерину $C_3H_5(OH)_3$ треба розчинити у 100 г води, щоб добутий розчин закипів при 101 °С?

Розв'язання. Розраховуємо моляльну концентрацію розчину, що закипає при 101 °С:

$$c_m = \Delta t_{кип}/k_{еб} = (101 - 100) : 0,52 = 1,92 \text{ моль/кг води.}$$

У цьому розчині на 1000 г води припадає 1,92 моль гліцерину;

на 100 г води — x моль;

x = 0,192 моль.

$M\,[C_3H_5(OH)_3]$ = 92 г/моль.

$m\,[C_3H_5(OH)_3]$ = 0,192 · 92 = 17,7 г.

Відповідь. У 100 г води треба розчинити 17,7 г гліцерину.

Знаючи температуру кипіння чи замерзання розчину та його масовий склад, можна розрахувати молярну масу розчиненої речовини. Так, якщо у G грамах розчинника міститься g грамів розчиненої речовини з невідомою молярною масою M, то вираз для моляльної концентрації розчину матиме такий вигляд:

$$c_m = g \cdot 1000/MG .$$

Тоді

$$\Delta t = k \cdot g \cdot 1000/MG \text{ та } M = k \cdot g \cdot 1000/G\Delta t .$$

■ **Приклад 14.** Бензольний розчин неелектроліту з масовою часткою речовини 4,35 % починає замерзати при 5,144 °С. Чистий бензол замерзає при 5,444 °С. Обчислити молярну масу неелектроліта, якщо кріоскопічна константа для бензолу дорівнює 5,1.

Розв'язання. У кожних 100 г розчину міститься 4,35 г неелектроліту та 100 − 4,35 = 95,65 г бензолу. Підставляємо значення всіх величин у формулу

$$M = k_{кр} \cdot g \cdot 1000/G\Delta t = 5,1 \cdot 4,35 \cdot 1000/[95,65 \cdot (5,444 -$$
$$- 5,144)] = 774 \text{ г/моль.}$$

Відповідь. Молярна маса неелектроліту дорівнює 774 г/моль.

? *Запитання, задачі і вправи*

6.1. Як розуміти терміни розчинена речовина та розчинник? Чи завжди для розчинів, що містять воду, її слід визначати як розчинник?

6.2. Які процеси відбуваються при розчиненні? Виділіть серед них фізичні та хімічні явища. Наведіть приклади.

6.3. Які з перерахованих нижче властивостей води зумовлюють її високу розчинювальну здатність щодо багатьох неорганічних сполук: значний дипольний момент [μ (H_2O) = 6,13 × × 10^{-30} Кл · м]; висока діелектрична проникність [ε (H_2O) = = 81]; здатність її молекул брати участь в утворенні водневих (донорно-акцепторних) зв'язків, у іон-дипольній (диполь-дипольній) взаємодії; низька молярна маса; кутова будова молекули?

6.4. У кристалогідратах $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ та $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ усі молекули води складають координаційне оточення катіонів. Наскільки це відповідає акцепторним можливостям кожного катіона?

6.5. Розгляньте природу хімічних зв'язків у гідратах $CrCl_3 \times 6H_2O$; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; $CH_4 \cdot xH_2O$;

$H_2SO_4 \times H_2O$. Зробіть припущення щодо будови цих сполук у кристалічному стані.

6.6. Знайдіть у підручнику чи довіднику дані про розчинність у воді (за однакових умов) водню, сірководню, хлороводню. Як можна пояснити те, що ці гази значно відрізняються один від одного за розчинністю?

6.7. Чому гази можуть необмежено змішуватися між собою, тобто завжди утворювати один з одним однорідні суміші, чого здебільшого не спостерігається при змішуванні двох рідин або рідини і твердої речовини?

6.8. Дані таблиці розчинності свідчать про те, що солі одноосновних кислот, як правило, добре розчинні у воді, тоді як більшість середніх солей двохосновних кислот практично нерозчинні, а з-поміж середніх ортофосфатів розчиняються у воді лише солі натрію, калію та амонію. Як можна пояснити такі закономірності?

6.9. Зіставте поняття насичений розчин та концентрований розчин. Чи може насичений розчин бути розбавленим, а ненасичений — концентрованим? Відповідь поясніть та наведіть приклади.

6.10. Чи впливає у загальному випадку агрегатний стан речовини на тепловий ефект її розчинення? Відповідь обгрунтуйте.

6.11. Чому ендотермічні процеси розчинення відбуваються довільно за будь-яких умов тоді, як ендотермічні хімічні реакції звичайно можливі лише при підвищених температурах?

6.12. Пересичений розчин є нестійкою системою: при перемішуванні чи внесенні «затравки» він розділяється на насичений розчин та тверду речовину. Передбачте знак теплового ефекту процесу розділення пересиченого розчину та зробіть необхідні пояснення.

6.13. Теплові ефекти розчинення безводного купрум (II) сульфату та мідного купоросу мають різні знаки. Який, на вашу думку, знак теплового ефекту кожного процесу? Відповідь обгрунтуйте.

6.14. Графіки залежності розчинності кристалогідратів у воді від температури часто є ламаними чи кривими лініями, що мають кілька ділянок різного нахилу (кривизни). Як пояснити складний характер залежності розчинності цієї групи сполук від температури?

6.15. Які з наведених на рис. 6.1 графіків можуть відповідати реальним залежностям розчинності солей, що утворюють кристалогідрати, від температури? Відповідь обгрунтуйте.

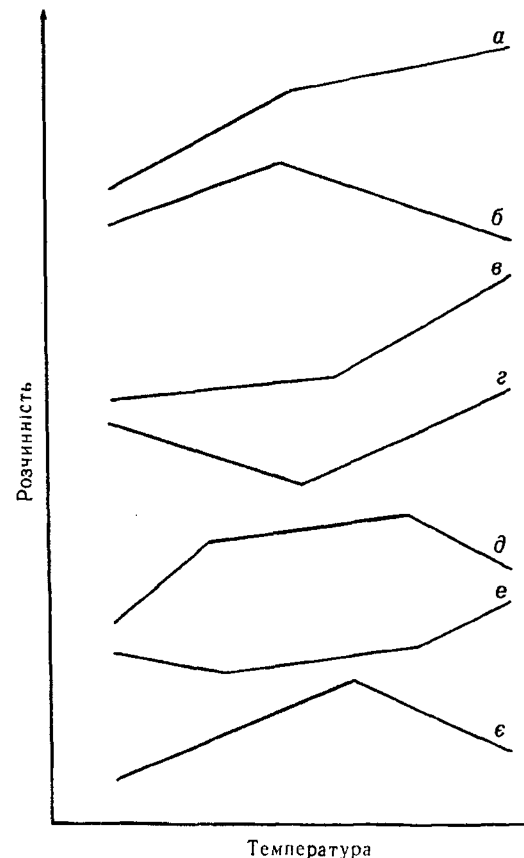


Рис. 6.1. Варіанти залежності розчинності кристалогідратів від температури

6.16. При розчиненні 10,7 г $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ у воді поглинається 2,62 кДж теплоти. Визначте теплоту розчинення кристалогідрату.

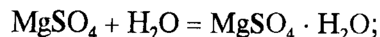
6.17. Внаслідок розчинення 1 моль сірчаної кислоти у 800 г води температура підвищилася на 22,9 °С. Визначте теплоту розчинення H_2SO_4, вважаючи, що питома теплоємність розчину дорівнює питомій теплоємності води (4,18 Дж/(г · К)).

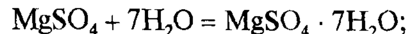
6.18. Після розчинення 10 г натрій гідроксиду в 250 мл води температура підвищилася на 9,7 °С. Визначте теплоту розчинення натрій гідроксиду, вважаючи, що питома теплоємність розчину дорівнює питомій теплоємності води.

6.19. Обчисліть теплоту гідратації стронцій хлориду, якщо теплоти розчинення безводної солі та $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ відповідно дорівнюють –47,7 та 31,0 кДж/моль.

6.20. При розчиненні 32 г $CuSO_4$ у 1000 г води виділяється 13,1 кДж теплоти, а при розчиненні 50 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ у тій самій кількості води поглинається 2,34 кДж теплоти. Визначте теплоту гідратації купрум (II) сульфату.

6.21. Ентальпії розчинення $MgSO_4$, $MgSO_4 \cdot H_2O$ та $MgSO_4 \times 7H_2O$ відповідно дорівнюють –84,8; –55,7 та 15,9 кДж/моль. Обчисліть ентальпії утворення гідратів за такими схемами:


$$MgSO_4 + H_2O = MgSO_4 \cdot H_2O;$$


$$MgSO_4 + 7H_2O = MgSO_4 \cdot 7H_2O;$$

$$MgSO_4 \cdot H_2O + 6H_2O = MgSO_4 \cdot 7H_2O.$$

6.22. При розчиненні 8 г $CuSO_4$ у 192 г води температура підвищилася на 3,95 °С. Визначте ентальпію утворення $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ із безводної солі, якщо ентальпія розчинення кристалогідрату становить 11,7 кДж/моль. Питому теплоємність розчину вважати рівною питомій теплоємності води.

6.23. Ентальпія розчинення амоній нітрату у воді дорівнює 26,7 кДж/моль. На скільки градусів зміниться температура води та як саме (підвищиться, понизиться), якщо у 180 г її розчинити 20 г NH_4NO_3? Питома теплоємність розчину, який утворюється, дорівнює 3,76 Дж/(г · К).

6.24. У рідині розчинили тверду речовину або іншу рідину. Чи можна стверджувати, що маса (об'єм) розчину, що утворився, дорівнює сумі мас (об'ємів) розчиненої речовини та розчинника? Відповіді обгрунтуйте, наведіть приклади.

6.25. Чи впливає тиск на розчинність твердих речовин (рідин, газів) у воді? Якщо так, то як саме? Дайте необхідні пояснення.

6.26. В одному об'ємі води за нормальних умов розчиняється 1,7 об'ємів вуглекислого газу. Під яким тиском необхідно розчиняти вуглекислий газ у воді, щоб добути його розчин з масовою часткою 1 %?

6.27. Прийнявши, що повітря складається лише з кисню (об'ємна частка — 21 %) та азоту (79 %), визначте склад повітря (за об'ємом), що виділяється з води при 20 °С. Коефіцієнти абсорбції кисню та азоту при цій температурі відповідно дорівнюють 0,0310 та 0,0154.

6.28. У 100 г насиченого водного розчину натрій нітрату при 30 °С міститься 40 г солі. Яку мінімальну масу води слід узяти, щоб розчинити при цій температурі 10 г $NaNO_3$?

6.29. Розчинність безводного купрум (II) сульфату при 20 °С відповідає вмісту 17,2 г речовини у 100 г розчину. В якій масі води слід розчинити 20 г мідного купоросу, щоб добути при цій температурі насичений розчин?

6.30. Розчинність калій нітрату при 60 та 10 °С відповідно дорівнює 110 та 25 г на 100 г води. Скільки грамів солі виділиться при охолодженні 42 г її насиченого розчину від 60 до 10 °С?

6.31. Розчинність солі, яка не утворює кристалогідратів, при 17 та 80 °С відповідно становить 13,8 та 64,7 г на 100 г води. Яку масу солі та води треба взяти, щоб, провівши перекристалізацію охолодженням насиченого розчину від 80 до 17 °С, добути 1 кг солі?

6.32. При температурі 30 °С розчинність безводного натрій карбонату становить 29 г, а при 0 °С — 6,75 г на 100 г розчину. Скільки грамів кристалічної соди $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ виділиться при охолодженні 500 г насиченого розчину від 30 до 0 °С?

6.33. Яку масу води та кристалічної соди треба взяти, щоб при охолодженні розчину до 0 °С, насиченого при 30 °С, добути 14,3 г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$? Використайте дані з розчинності сполуки з попередньої задачі.

6.34. Скільки грамів чистого мідного купоросу можна добути перекристалізацією солі при охолодженні насиченого розчину від 90 до 10 °С, якщо було взято 5 кг технічного мідного купоросу, що містив 5 % домішок? Розчинність $CuSO_4$ при 90 та 10 °С відповідно становить 62,5 та 17,6 г на 100 г води.

6.35. Якщо до насиченого розчину кальцій хлориду добавити невелику кількість безводної солі ($CaCl_2$), а через деякий час відфільтрувати осад та прожарити його, то маса залишку перевищуватиме масу попередньо взятої солі. Дайте пояснення результатам досліду.

6.36. Скільки грамів натрій гідроксиду міститься в 40 мл розчину з масовою часткою сполуки 32 % та густиною 1,25 г/см^3?

6.37. Із 200 г розчину деякої солі, що не утворює кристалогідратів, з масовою часткою речовини 15 % при охолодженні виділилося 8 г осаду цієї солі. Знайдіть масову частку солі в насиченому розчині, що утворився над осадом.

6.38. Яка масова частка купрум (II) сульфату в розчині, що утворився при розчиненні 2 г мідного купоросу в 30 г води?

6.39. В якій масі води слід розчинити 50 г мідного купоросу, щоб добути розчин із масовою часткою $CuSO_4$ 10 %?

6.40. Скільки грамів натрій хлориду треба розчинити у 500 г розчину з масовою часткою цієї самої солі 5 %, щоб утворився розчин з масовою часткою солі 10 %?

6.41. До 200 мл концентрованої соляної кислоти (масова частка HCl 36 %, густина 1,18 г/см^3) долили 1 л води. Обчисліть масову частку хлороводню в добутому розчині.

6.42. Який об'єм води слід долити до 100 мл розчину соляної кислоти з масовою часткою HCl 20 % та густиною 1,14 г/см^3, щоб приготувати розчин з масовою часткою HCl 5 %?

6.43. Визначте масу 10 %-го розчину натрій хлориду, в якій треба розчинити 10 г цієї солі, щоб приготувати 20 %-й розчин.

6.44. Скільки грамів кристалогідрату $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ та води треба взяти для приготування 200 г 5,7 %-го розчину барій хлориду?

6.45. Яку масу мідного купоросу треба розчинити в 270 г води, щоб добути розчин з масовою часткою $CuSO_4$ 10 %?

6.46. В якому об'ємі розчину з масовою часткою купрум (II) сульфату 10 % та густиною 1,05 г/см^3 слід розчинити 25 г мідного купоросу, щоб утворився розчин з масовою часткою солі 20 %?

6.47. При охолодженні 76 г розчину ферум (II) сульфату з масовою часткою речовини 30 % виділилося 13,9 г кристалів залізного купоросу $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Визначте масову частку $FeSO_4$ у розчині, що залишився над кристалами.

6.48. У 2 л етанолу (густина 0,79 г/см^3) за нормальних умов розчинили 4 л сірководню. Обчисліть масову частку H_2S в добутому розчині.

6.49. Який об'єм хлороводню слід розчинити за нормальних умов у 240 мл води, щоб приготувати розчин соляної кислоти з масовою часткою 25 %?

6.50. Які маси розчину цукру з масовою часткою речовини 40 % та води слід узяти для приготування 500 г розчину з масовою часткою цукру 30 %?

6.51. Скільки грамів фосфор (V) оксиду треба розчинити у 250 г води, щоб утворився розчин метафосфатної кислоти HPO_3 з масовою часткою 20 %?

6.52. Які маси сульфур (VI) оксиду та концентрованої сірчаної кислоти (масова частка H_2SO_4 98 %) треба змішати, щоб утворився олеум (розчин SO_3 у чистій сірчаній кислоті) масою 1000 кг з масовою часткою сульфур (VI) оксиду 20 %?

6.53. Визначте масу натрію, яку треба «розчинити» в 1 л води, щоб добути розчин лугу з масовою часткою 2 %.

6.54. Змішали 300 г розчину амоній нітрату з масовою часткою солі 20 % та 500 г розчину цієї самої сполуки з масовою часткою 40 %. Чому дорівнює масова частка NH_4NO_3 в добутому розчині?

6.55. Обчисліть молярну концентрацію та молярну концентрацію еквівалентів розчину алюміній хлориду з масовою часткою солі 16 % та густиною 1,15 г/см^3.

6.56. Технічний калій гідроксид масою 3,5 г розчинили у воді, добувши 500 мл розчину. За даними хімічного аналізу молярна концентрація розчину становила 0,1 моль/л. Яка масова частка KOH в речовині?

6.57. Як, виходячи з розчину сірчаної кислоти з масовою часткою речовини 80 % та густиною 1,732 г/см^3, приготувати 2 л 6*M* розчину H_2SO_4?

6.58. Яка молярна концентрація розчину, приготовленого розчиненням 20 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ у воді та доведеного до загального об'єму 500 мл?

6.59. Змішали 500 мл 0,2*M* розчину NaOH та 2 л 0,1*M* розчину NaCl. Яка молярна концентрація іонів Натрію в добутому розчині? Зміною об'єму при змішуванні розчинів знехтуйте.

6.60. До 800 мл 3 н. розчину KOH долили 1,2 л розчину з масовою часткою калій гідроксиду 12 % та густиною 1,1 г/см^3. Чому дорівнює молярна концентрація еквівалентів речовини у розчині? Зміною об'єму при змішуванні розчинів знехтуйте.

6.61. Який об'єм 6*M* розчину HCl слід розбавити водою для приготування 250 мл 2,5*M* розчину HCl?

6.62. Визначте масову частку хлороводню в 11,8 н. розчині HCl з густиною 1,18 г/см^3.

6.63. До 400 мл води долили 100 мл розчину сірчаної кислоти з масовою часткою речовини 96 % та густиною

1,84 г/см^3, внаслідок чого добули розчин з густиною 1,22 г/см^3. Обчисліть масову частку H_2SO_4 та молярну концентрацію еквівалентів кислоти в добутому розчині.

6.64. Виведіть формулу $c_{ек\,к}/c_{ек\,л} = V_л/V_к$, де $c_{ек\,к}$ та $c_{ек\,л}$ — відповідно молярні концентрації еквівалентів кислоти та лугу, а $V_к$ та $V_л$ — об'єми розчинів кислоти та лугу, які було витрачено у реакції нейтралізації. Чи збережеться знак рівності, якщо у формулу ввести молярні концентрації кислоти та лугу або масові частки цих речовин у розчинах? Якщо так, то в яких саме випадках?

6.65. На нейтралізацію 60 мл 0,25 н. розчину H_2SO_4 витратили 180 мл розчину калій гідроксиду. Чому дорівнює молярна концентрація розчину лугу?

6.66. Для нейтралізації розчину соляної кислоти об'ємом 25 мл витратили 24,4 мл 1 н. розчину NaOH. Визначте концентрацію HCl у грамах на літр розчину.

6.67. В яких об'ємних співвідношеннях слід змішати 2*M* розчин H_3PO_4 та децинормальний розчин цієї самої кислоти, щоб приготувати 0,5 н. розчин H_3PO_4?

6.68. До 50 мл розчину натрій карбонату долили надлишок розчину сірчаної кислоти. Виділилося 560 мл газу (за нормальних умов). Визначте молярну концентрацію еквівалентів натрій карбонату в розчині.

6.69. Для повної нейтралізації 1 г деякої двохосновної кислоти витратили 111,1 мл 0,2 н. розчину NaOH. Обчисліть молярну масу кислоти.

6.70. Скільки грамів розчину аргентум нітрату з масовою часткою солі 5 % слід узяти для проведення реакції обміну із 120 мл 0,6 н. розчину $AlCl_3$?

6.71. Який об'єм 0,2 н. розчину лугу треба витратити для повного осадження іонів Феруму із 100 мл 0,15*M* розчину $Fe(NO_3)_3$?

6.72. Калій перманганат реагує з ферум (II) сульфатом в присутності сірчаної кислоти, перетворюючись на манган (II) сульфат та окиснюючи Ферум до тривалентного стану. Складіть рівняння реакції та визначте, скільки грамів калій перманганату треба взяти для приготування 2 л 0,1 н. розчину $KMnO_4$, що буде використаний для вказаної реакції?

6.73. На повне окиснення розчину ферум (II) сульфату в кислому середовищі витрачено 40 мл 0,1 н. розчину $KMnO_4$. Визначте масу $FeSO_4$, що містилася в розчині.

6.74. Охарактеризуйте явище осмосу. Що таке осмотичний тиск?

6.75. Визначте осмотичний тиск розчину, що містить у 200 мл 0,1 моль неелектроліту при 20 °С.

6.76. Чому дорівнює осмотичний тиск розчину, в 1 л якого міститься 18,4 г гліцерину $C_3H_5(OH)_3$? Температура розчину становить 17 °С.

6.77. Осмотичний тиск розчину глюкози $C_6H_{12}O_6$ при 0 °С дорівнює 454 кПа. Обчисліть молярну концентрацію розчину.

6.78. Визначте осмотичний тиск водного розчину ацетону $(CH_3)_2CO$ з масовою часткою речовини 5 % та густиною 0,9 г/см^3 при 7 °С.

6.79. Осмотичний тиск розчину неелектроліту при 0 °С становить 80 кПа. Чому дорівнює осмотичний тиск цього самого розчину при 27 °С?

6.80. Визначте молярну масу неелектроліту, якщо розчин, приготовлений розчиненням 24,4 г речовини в 2 л води, має при 0 °С осмотичний тиск 131,7 кПа. Вважати, що густина розчину дорівнює 1 г/см^3.

6.81. Відповідним перетворенням формули $\pi = CRT$ покажіть, що осмотичний тиск розчину дорівнює тиску, що створювала б розчинена речовина, якби була газом і займала об'єм, рівний об'єму розчину.

6.82. Із 342 г цукру $C_{12}H_{22}O_{11}$ та води приготовлено 22,4 л розчину. Обчисліть двома способами осмотичний тиск такого розчину при 0 °С.

6.83. У 40 мл розчину міститься 0,72 г неелектроліту. Даний розчин є ізотонічним 0,1*M* розчину сечовини $CO(NH_2)_2$. Обчисліть молярну масу неелектроліту.

6.84. При 20 °С змішали 1 л розчину неелектроліту, що мав осмотичний тиск 243,4 кПа, з 3 л розчину неелектроліту, що мав осмотичний тиск 486,8 кПа. Визначте осмотичний тиск добутого розчину. Зміною об'єму при змішуванні знехтуйте.

6.85. Розчини формальдегіду HCOH та глюкози $C_6H_{12}O_6$ мають однакові концентрації (у грамах розчиненої речовини на літр розчину) і знаходяться при однаковій температурі. Чи однакові осмотичні тиски цих розчинів? Якщо ні, то яке їхнє співвідношення?

6.86. Якщо припустити, що рух води по стеблах дерев відбувається звичайно за рахунок осмосу, обчисліть, яку молярну концентрацію повинен мати грунтовий розчин, щоб рідина піднялася на верхівку 60-метрового дерева при температурі 27 °С.

6.87. Два стакани з однаковими рівнями рідини (в одному — вода, в іншому — водний розчин нелеткої речовини)

накрили скляним ковпаком, ізолювавши від зовнішнього середовища. Через деякий час рівень рідини в одному із стаканів (якому?) збільшився, а в іншому — зменшився. Поясніть описане явище.

6.88. Як можна пояснити те, що тиск пари розчинника над розчином нелеткої речовини менший за тиск пари над чистим розчинником?

6.89. Тиск пари чистого ацетону $(CH_3)_2CO$ при 20 °С дорівнює 23,94 кПа. Обчисліть тиск пари над розчином 2,5 г камфори $C_{10}H_{16}O$ в 100 г ацетону при такій самій температурі.

6.90. Як зменшиться тиск пари над розчином (порівняно з чистим розчинником), що містить 9 г глюкози у 270 г води, при 100 °С?

6.91. Визначте тиск пари при 14 °С над розчином формальдегіду з масовою часткою речовини 10 %, якщо тиск пари над чистою водою при цій самій температурі становить 1,6 кПа.

6.92. Обчисліть тиск пари над водним розчином сахарози $C_{12}H_{22}O_{11}$ з масовою часткою речовини 10 % при 100 °С.

6.93. Над яким водним розчином неелектроліту тиск пари більший: над одно- чи двохмоляльним та у скільки разів?

6.94. При 20 °С тиск пари над водою дорівнює 2,34 кПа. Скільки грамів гліцерину $C_3H_5(OH)_3$ треба розчинити у 360 г води, щоб зменшити тиск пари на 0,1 кПа?

6.95. Тиск пари над водним розчином глюкози при 55 °С дорівнює 14,83 кПа. Обчисліть масову частку речовини в розчині, якщо тиск пари над водою при цій самій температурі становить 15,74 кПа.

6.96. Тиск пари над розчином, приготовленим із 27 г неелектроліту і 108 г води, при 75 °С дорівнює 36 кПа, а над водою при цій самій температурі — 38,6 кПа. Обчисліть молярну масу неелектроліту.

6.97. Визначте масову частку глюкози у водному розчині, якщо зменшення тиску пари над розчином становить 2,5 % від тиску пари над чистим розчинником.

6.98. Розчин гліцерину має при 0 °С осмотичний тиск, що дорівнює 567 кПа. Який тиск пари над розчином при цій самій температурі, якщо тиск пари над чистою водою при 0 °С становить 0,61 кПа? Густину розчину вважати рівною 1 г/см^3.

6.99. Перетворіть вираз $p_1 = p_0 x_1$ на вираз $\Delta p = p_0 x_2$ (p_1 та p_0 — відповідно тиск пари над розчином та чистим розчинником; x_1 та x_2 — відповідно молярні частки розчинника та розчиненої речовини).

6.100. Чому розчин нелеткої речовини закипає при більш високій температурі, ніж чистий розчинник?

6.101. Як можна пояснити те, що температура замерзання розчину нижча за температуру замерзання чистого розчинника?

6.102. Побудуйте графіки зміни температури водного розчину з часом у відкритому посуді за таких умов:

а) розчин нагрівається, закипає і кипить протягом певного часу;

б) розчин охолоджується і замерзає протягом певного часу. Поясніть хід кривих. Крім цього, побудуйте відповідні графіки для чистої води. Зіставте їх та зробіть необхідний коментар.

6.103. Обчисліть температуру початку кипіння розчину 18 г цукру $C_{12}H_{22}O_{11}$ у 200 г води.

6.104. При якій температурі закипає водний розчин глюкози з масовою часткою речовини 10 %?

6.105. Водні розчини глюкози та сечовини $CO(NH_2)_2$ мають однакові масові частки речовин. Яке співвідношення значень підвищення температур кипіння розчинів?

6.106. Розчин, що складається з 4,6 г гліцерину $C_3H_5(OH)_3$ та 200 г води, закипає при 56,73 °С. Чистий ацетон кипить при 56,30 °С. Обчисліть ебуліоскопічну константу ацетону.

6.107. Визначте молярну масу неелектроліту, якщо розчин 8 г його у 142 мл бензолу (густина бензолу 0,88 г/см^3) закипає при температурі, на 1,285°С вищій за температуру кипіння чистого бензолу. Ебуліоскопічна константа бензолу дорівнює 2,57.

6.108. Із скількох атомів складається молекула жовтого фосфору, якщо температура кипіння розчину 0,36 г речовини в 60 г сірковуглецю на 0,12 °С вища за температуру кипіння чистого розчинника? Ебуліоскопічна константа сірковуглецю дорівнює 2,4.

6.109. Поясніть явище танення льоду в морозну погоду, якщо його посипати сіллю.

6.110. При якій температурі почне замерзати розчин 500 мл гліцерину (густина гліцерину 1,26 г/см^3) у 4 л води?

6.111. Яку масу метанолу було розчинено у 800 г води, якщо розчин почав замерзати при −9 °С?

6.112. Розчин 1,477 г гідроген пероксиду в 100 г води починає замерзати при −0,805 °С. Обчисліть, виходячи з цих даних, молярну масу гідроген пероксиду.

6.113. У 5 г бензолу розчинили 1 г полімеру з емпіричною формулою $(C_2H_4)_n$. Температура початку замерзання розчину виявилася на 0,44 °С нижчою, ніж температура замерзання чистого розчинника. Визначте *n*, якщо кріоскопічна константа бензолу дорівнює 5,12.

6.114. Розчин сечовини у воді починає замерзати при −2 °С. При якій температурі він закипить?

6.115. Скільки грамів глюкози треба розчинити у 200 г води, щоб добутий розчин: а) закипів при 101 °С; б) почав замерзати при −1 °С?

6.116. Водний розчин неелектроліту починає замерзати при −2,79 °С. Обчисліть тиск пари над розчином при 20 °С, якщо тиск пари над чистою водою при цій самій температурі дорівнює 2,34 кПа.

6.117. Водно-спиртова суміш з густиною 0,97 г/см^3 починає замерзати при −10,26 °С. Визначте осмотичний тиск розчину при 20 °С.

6.118. Скільки грамів води випарилося із розчину 36 г глюкози у 500 г води з моменту його закипання до моменту, коли температура розчину підвищилася на один градус?

6.119. Розчин 34,2 г цукру $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 750 г води охолодили до −3,72 °С. Скільки грамів льоду при цьому утворилося?

6.120. Температура початку замерзання водного розчину неелектроліту з масовою часткою речовини 25 % становить − 10 °С. Виведіть істинну формулу сполуки, якщо вона містить Карбон (масова частка 38,7 %), Гідроген (9,7 %) та Оксиген.

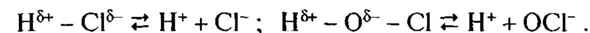
Глава 7

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ. ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

При розчиненні основи, кислоти та солі частково чи повністю розпадаються на заряджені часточки — іони. Цей процес називається *електролітичною дисоціацією*, а речовини, що розпадаються у розчині на іони, — *електролітами*.

Повнота процесу електролітичної дисоціації залежить від багатьох факторів, серед яких найважливішими є природа сполуки та властивості розчинника.

Речовини, що у кристалічному стані складаються з іонів (луги, майже всі солі), розчиняючись, «віддають» їх у розчин (електролітична дисоціація повна). Сполуки, що мають молекулярну будову, можуть поводитись у розчині по-різному: молекули одних сполук зазнають повного розпадання на іони, других — часткового, третіх — зовсім не утворюватимуть іонів. У молекулах речовин двох перших груп є полярні ковалентні зв'язки, більша чи менша частка яких під дією молекул розчинника розривається з утворенням іонів:



$$H^{\delta+} - Cl^{\delta-} \rightleftarrows H^+ + Cl^- ;\ H^{\delta+} - O^{\delta-} - Cl \rightleftarrows H^+ + OCl^- .$$

Молекули речовин третьої групи (серед них більшість — органічні) містять малополярні та неполярні зв'язки, що зберігаються і в розчині.

Із властивостей розчинника, що впливають на електролітичну дисоціацію розчинених речовин, виділяють його полярність (визначається величиною діелектричної проникності) та сольватуючу здатність (визначається міцністю хімічних зв'язків молекул розчинника з часточками розчиненої речовини). Вода — одна з найбільш полярних рідин, а гідрати здебільшого є досить стійкими. Цим переважно і пояснюється висока іонізуюча здатність води щодо електролітів. Що стосується інших розчинників, то спирти, наприклад, поступаються воді за полярністю та міцністю сольватів, і дисоціація в них електролітів відбувається гірше, ніж у воді.

Для оцінки здатності електролітів до розпадання на іони у розчинах існує така характеристика, як сила електроліту. Кількісно вона визначається *ступенем електролітичної дисоціації* α — часткою розчиненої речовини, що припадає на її дисоційований стан. Ця величина виражається додатним числом, що не перевищує одиниці, або у відсотках. Для так званих сильних електролітів значення α є близьким до одиниці, або до 100 %, для слабких електролітів ступінь дисоціації незначний — менш, ніж 0,03—0,05, або 3 — 5 %. Інколи виділяють проміжну групу речовин — електроліти середньої сили.

■ **Приклад 1.** У розчині кислоти НA на кожну пару іонів H^+ та A^- припадає чотири недисоційовані молекули. Визначити ступінь дисоціації речовини.

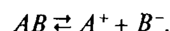
Розв'язання. Пара іонів утворилася з однієї молекули. Отже, з кожних п'яти молекул речовини лише одна розпадається на іони:

$$\alpha = 1/5 = 0{,}2, \text{ або } 20\ \%.$$

Відповідь. Ступінь дисоціації речовини дорівнює 0,2, або 20 %.

Ступінь електролітичної дисоціації, про що йтиметься далі, можна розрахувати, виходячи із даних дослідження деяких фізичних властивостей розчинів. Обчислені значення α для розчинів речовин іонного типу (солей, лугів) не дорівнюють одиниці, хоча й наближаються до неї. Однак вважати, що у розчинах таких речовин є їх недисоційовані молекули, немає ніяких підстав, оскільки навіть у твердому стані, тобто ще до розчинення, речовини цього типу складаються лише з іонів. Видимість неповної дисоціації ($\alpha < 1$) пояснюється тим, що частина іонів із різнойменними зарядами притягуються у розчині один до одного, утворюючи більш або менш стійкі утворення — асоціати (переважно — іонні пари). Тому ступінь дисоціації іонних речовин, визначений за результатами експерименту, називають *уявним* (позірним).

Якщо речовина (молекулярної природи) дисоційована у розчині частково, то процес електролітичної дисоціації має зворотний характер:



$$AB \rightleftarrows A^+ + B^-.$$

Існуючу рівновагу характеризують за допомогою константи рівноваги, що називається *константою електролітичної дисоціації*:

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]},$$

де $[A^+]$, $[B^-]$ та $[AB]$ — рівноважні концентрації іонів та недисоційованих молекул у розчині електроліту.

Нехай концентрація електроліту AB дорівнює C моль/л, а ступінь дисоціації — α. Тоді після вираження концентрацій іонів та недисоційованих молекул із залученням значень C та α матимемо:

$$K = \alpha^2 C/(1 - \alpha).$$

Цей вираз називається *законом розведення Оствальда.* Для електролітів, що дисоціюють дуже слабко ($\alpha \ll 1$), наведену формулу можна спростити:

$$K = \alpha^2 C/(1 - \alpha) \approx \alpha^2 C.$$

Аналіз формули дає змогу дійти важливого висновку. Оскільки константа рівноваги не залежить від концентрації, то ступінь дисоціації при підвищенні концентрації має зменшуватися, а при пониженні концентрації — збільшуватися.

■ **Приклад 2.** Визначити ступінь електролітичної дисоціації фтороводневої кислоти в 0,1 M розчині, якщо константа дисоціації кислоти дорівнює $7{,}4 \cdot 10^{-4}$.

Розв'язання. Підставляємо значення концентрації та константи дисоціації кислоти у вираз закону діючих мас:

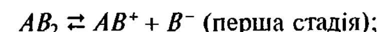
$$7{,}4 \cdot 10^{-4} = 0{,}1\ \alpha^2/(1 - \alpha)\ ;\quad 0{,}1\ \alpha^2 + 7{,}4 \cdot 10^{-4}\alpha - 7{,}4 \cdot 10^{-4} = 0.$$

Хімічний смисл матиме лише додатний корінь квадратного рівняння:

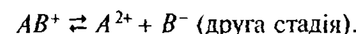
$$\alpha = 8{,}23 \cdot 10^{-2}, \text{ або } 8{,}23\ \%.$$

Відповідь. Ступінь електролітичної дисоціації кислоти дорівнює 0,0823, або 8,23 %.

Якщо електроліт складається з молекул AB_2, то він дисоціює ступінчасто:



$$AB_2 \rightleftarrows AB^+ + B^- \text{ (перша стадія);}$$



$$AB^+ \rightleftarrows A^{2+} + B^- \text{ (друга стадія).}$$

Кожна із стадій характеризується своїми значеннями ступеня та константи дисоціації (α_1 та K_1; α_2 та K_2). Добуток ступінчастих констант дисоціації дорівнює так званій загальній константі дисоціації електроліту:

$$K_1 = \frac{[AB^+][B^-]}{[AB_2]}\ ;\quad K_2 = \frac{[A^{2+}][B^-]}{[AB^+]}\ ;$$

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[AB^+][B^-]}{[AB_2]} \cdot \frac{[A^{2+}][B^-]}{[AB^+]} = \frac{[A^{2+}][B^-]^2}{[AB_2]} = K.$$

Електроліт, що складається з молекул AB_3, зазнає триступінчастої дисоціації, електроліт AB_4 — чотириступінчастої тощо. Кожна наступна стадія дисоціації відбувається меншою мірою, ніж попередня:

$$\alpha_1 > \alpha_2 > \ldots > \alpha_n; \quad K_1 > K_2 > \ldots > K_n.$$

Значення осмотичного тиску, тиску пари розчинника, підвищення температури кипіння та пониження температури замерзання розчинів електролітів, знайдені за даними експериментів, перевищують ті, що розраховані за формулами, наведеними у главі 6. Це очевидно, оскільки кількість часточок у розчині електроліту (молекул та іонів у сумі) більша, ніж у розчині неелектроліту з такою самою концентрацією. Якщо число часточок збільшиться в i разів, то (для розчинів електролітів)

$$\pi = icRT; \quad p_1 = p_0x_1 = p_0\nu_1/(i\nu_2 + \nu_1);$$

$$\Delta p = p_0x_2 = p_0i\nu_2/(i\nu_2 + \nu_1);$$

$$\Delta t = ikc_m,$$

де ν_1 — кількість речовини розчинника, моль; ν_2 — кількість розчиненої речовини, моль (інші позначення такі самі, що й у попередній главі). Коефіцієнт i називається *ізотонічним коефіцієнтом,* або *коефіцієнтом Вант-Гоффа.* Якщо ступінь дисоціації сполуки у розчині дорівнює α, то для «двохіонного» електроліту $ABi = 1 + \alpha$, для «трьохіонного» $AB_2 - i = 1 + 2\alpha$, «k-іонного» — $i = 1 + (k - 1)\alpha$. Зауважимо, що прикладом двохіонного електроліту може бути молекулярна (ступінь дисоціації в записаній формулі — істинний) чи іонна сполука, наприклад, NaCl (ступінь дисоціації — уявний), а трьох- чи k-іонного — лише іонні речовини, оскільки для молекулярних, наприклад, H_2SO_4, ступінь дисоціації (середньостатистичний для всіх стадій дисоціації) не матиме фізичного змісту.

■ **Приклад 3.** Обчислити ізотонічний коефіцієнт для 2 н. розчину хлориду лужноземельного елемента, що має при 20 °C осмотичний тиск 5600 кПа. Який уявний ступінь дисоціації електроліту в цьому розчині?

Розв'язання. Молярна концентрація 2 н. розчину солі MCl_2 становить 1 моль/л:

$$\pi = icRT; \quad i = \pi/cRT = 5600/1 \cdot 8{,}31\,(273 + 20) = 2{,}3.$$

Сіль — «трьохіонний» електроліт, тому

$$i\,(MCl_2) = 1 + 2\,\alpha.$$

Звідси

$$\alpha = (i - 1)/2 = (2{,}3 - 1)/2 = 0{,}65, \text{ або } 65\,\%.$$

Відповідь. Ізотонічний коефіцієнт дорівнює 2,3, а уявний ступінь дисоціації електроліту — 0,65, або 65 %.

■ **Приклад 4.** Температура замерзання розчину натрій хлориду з моляльною концентрацією 0,4 моль/кг води дорівнює −1,39 °C. Визначити тиск водяної пари над розчином при 25 °C, якщо тиск пари над чистою водою при цій самій температурі дорівнює 3,1 кПа.

Розв'язання. Спочатку визначаємо ізотонічний коефіцієнт:

$$\Delta t_{зам} = ik_{кр}c_m; \quad i = \Delta t_{зам}/k_{кр}c_m = 1{,}39/1{,}86 \cdot 0{,}4 = 1{,}87.$$

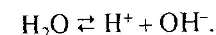
У розчині на кожні 0,4 моль солі припадає 1000 г води, або 1000/18 = 55,5 моль.

Обчислюємо тиск водяної пари над розчином:

$$p_1 = p_0\nu_1\,(i\nu_2 + \nu_1) = 3{,}1 \cdot 55{,}5/(1{,}87 \cdot 0{,}4 + 55{,}5) = 3{,}06 \text{ кПа}.$$

Відповідь. Тиск водяної пари над розчином становить 3,06 кПа.

Вода є електролітом і дисоціює на катіони Гідрогену та аніони гідроксилу:



$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-.$$

Кожний з іонів зазнає гідратації. Стійкішими є гідрати катіона, найпростіший з яких — іон гідроксонію $H^+ \cdot H_2O$, або H_3O^+. З метою спрощення «гідратну частину» іонів здебільшого не наводять.

Ступінь дисоціації води при 25 °C дорівнює $1{,}8 \cdot 10^{-9}$, або $1{,}8 \cdot 10^{-7}$ %, константа дисоціації

$$K = [H^+][OH^-]/[H_2O] = 1{,}8 \cdot 10^{-16}.$$

Оскільки вода дисоціює дуже слабко, то концентрація недисоційованих молекул практично дорівнює концентрації всіх її молекул (1 л води містить 1000 : 18 = 55,5 моль речовини; c = 55,5 моль/л). Майже такою самою є концентрація води і в розбавлених водних розчинах різних речовин. Звільнившись у виразі для константи дисоціації води від знаменника, що виявився сталою величиною, матимемо:

$$[H^+][OH^-] = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}5 = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Отже, добуток концентрацій іонів H^+ та OH^- для води і водних розчинів за даної температури є сталою величиною. Він називається *іонним добутком води* і позначається $K(H_2O)$.

У чистій воді концентрації іонів H^+ та OH^- однакові:

$$[H^+][OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

У водних розчинах кислот концентрація іонів Гідрогену більша за концентрацію гідроксид-іонів, тобто $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л (наприклад, $2 \cdot 10^{-7}$ чи $8 \cdot 10^{-1}$ моль/л), а у розчинах основ — менша, тобто $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л (наприклад, $1 \cdot 10^{-8}$ чи $3 \cdot 10^{-12}$ моль/л). Замість таких малих чисел краще користуватися їх десятковими логарифмами, взятими з протилежним знаком. Від'ємний логарифм концентрації катіонів Гідрогену називається *водневим показником* (позначають pH), а гідроксид-іонів — *гідроксильним показником* (pOH):

$$pH = -\lg [H^+] \ ; \ \ pOH = -\lg [OH^-].$$

Водневий показник використовують значно частіше, ніж гідроксильний.

Для будь-якого водного розчину при 25 °C

$$pH + pOH = 14; \ \ pH = 14 - pOH \ (pOH = 14 - pH) \, .$$

Для розрахунків pH та pOH розчинів сильних кислот та основ вважатимемо, що розчинена речовина дисоціює повністю; в інших випадках слід враховувати ступінь дисоціації електроліту.

■ **Приклад 5.** Розрахувати pH та pOH децинормального водного розчину азотної кислоти.

Розв'язання. Азотна кислота є сильним електролітом. Тому

$$[H^+] = c\,(HNO_3) = 0{,}1 \text{ моль/л} \ ; \ \ pH = -\lg 0{,}1 = 1; \ \ pOH = 14 - 1 = 13.$$

Відповідь. Для 0,1 н. розчину HNO_3 pH = 1; pOH = 13.

■ **Приклад 6.** Яка молярна концентрація барій гідроксиду у водному розчині, якщо pH розчину дорівнює 12,3, а уявний ступінь дисоціації сполуки у ньому становить 80 %?

Розв'язання. Знаходимо гідроксильний показник:

$$pOH = 14 - 12{,}3 = 1{,}7.$$

Для розрахунку концентрації іонів OH^- виконаємо такі дії:

$$pOH = -\lg [OH^-] = 1{,}7 \ ; \ \lg [OH^-] = -1{,}7;$$

виражаємо добуте значення логарифму сумою від'ємного цілого числа та додатного числа, меншого за одиницю: $-1{,}7 = -2 + 0{,}3$;

знаходимо за допомогою таблиці логарифмів чи калькулятора числа, логарифми яких дорівнюють −2 та + 0,3: це, відповідно, 10^{-2} та 2,0;

врахувавши, що логарифм добутку двох чисел дорівнює сумі логарифмів цих чисел, дістаємо:

$$[OH^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Оскільки 1 моль $Ba(OH)_2$ містить 2 моль іонів OH^-, то

$$[OH^-] = \alpha \cdot 2c\,(Ba\,(OH)_2);$$

$$c\,(Ba\,(OH)_2) = [OH^-]/2\,\alpha = 2 \cdot 10^{-2}/2 \cdot 0{,}8 = 1{,}25 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Відповідь. Молярна концентрація $Ba(OH)_2$ дорівнює $1{,}25 \times$ $\times\, 10^{-2}$ моль/л.

Добавляння до розчину однойменних іонів (наприклад, розчинення у розчині кислоти її солі), згідно з принципом Ле Шательє, має зменшити дисоціацію електроліту, що знаходився у розчині. У цьому можна переконатися, розв'язавши наступну задачу.

■ **Приклад 7.** Визначити pH 0,1*M* розчину нітритної кислоти HNO_2 та розчину нітритної кислоти та натрій нітриту $NaNO_2$ в однакових концентраціях, що дорівнюють 0,1 моль/л. Константа дисоціації кислоти становить $4{,}6 \cdot 10^{-4}$. Вважайте, що сіль у розчині продисоціювала повністю.

Розв'язання. Знаходимо ступінь дисоціації кислоти в її децимолярному розчині:

$$K = \alpha^2 C/(1 - \alpha); \ 4{,}6 \cdot 10^{-4} = \alpha^2 \cdot 0{,}1/(1 - \alpha);$$

$$0{,}1\,\alpha^2 + 4{,}6 \cdot 10^{-4}\alpha - 4{,}6 \cdot 10^{-4} = 0;$$

додатний корінь рівняння: $\alpha = 6{,}55 \cdot 10^{-2}$.

Обчислюємо pH розчину кислоти:

$$[H^+] = \alpha\, c\,(HNO_2) = 6{,}55 \cdot 10^{-2} \cdot 0{,}1 = 6{,}55 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$pH = -\lg (6{,}55 \cdot 10^{-3}) = -(0{,}82 - 3) = 2{,}18.$$

Тепер розраховуємо pH розчину, де містяться кислота та сіль. Використаємо вираз для константи дисоціації кислоти:

$$K = [H^+][NO_2^-]/[HNO_2].$$

Кислота продисоціювала у децимолярному розчині всього на 6,55 %, а наявність нітрит-іонів від солі приводить до зменшення її дисоціації. Тому (із дуже незначною похибкою) можна вважати, що концентрація недисоційованих молекул кислоти у розчині, де є кислота та сіль, дорівнює загальній концентрації кислоти, а рівноважна концентрація іонів NO_2^- — концентрації повністю дисоційованої солі:

$$[HNO_2] \approx c\,(HNO_2) = 0{,}1 \text{ моль/л}; \ \ [NO_2^-] \approx c\,(NaNO_2) = 0{,}1 \text{ моль/л}.$$

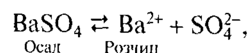
Тоді

$$K = 4{,}6 \cdot 10^{-4} = [H^+][NO_2^-]/[HNO_2] \approx [H^+] \cdot 0{,}1/0{,}1 = [H^+];$$

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg (4{,}6 \cdot 10^{-4}) = -(0{,}66 - 4) = 3{,}34.$$

Відповідь. pH розчину кислоти дорівнює 2,18, а pH розчину, що містить кислоту та сіль, — 3,34.

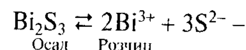
Насичений розчин малорозчинного електроліту, що контактує з осадом речовини, є рівноважною гетерогенною системою. Два протилежних процеси — перехід іонів осаду в розчин та «повернення» їх з розчину в осад — зрівноважують один одного. Константа такої рівноваги, згідно із законом діючих мас, дорівнює добутку концентрацій іонів у насиченому розчині. Ця величина, що є постійною за даної температури, називається *добутком розчинності* та позначається символом ДР. Так, для насиченого розчину барій сульфату, що знаходиться в рівновазі з осадом,



вираз для константи рівноваги (добутка розчинності) матиме вигляд

$$ДР(BaSO_4) = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}],$$

а для насиченого розчину бісмут сульфіду



$$ДР(Bi_2S_3) = [Bi^{3+}]^2[S^{2-}]^3.$$

Якщо концентрацію сполуки у насиченому розчині, тобто її розчинність, позначити через s моль/л, то

$$ДР(BaSO_4) = s \cdot s = s^2;\; ДР(Bi_2S_3) = (2\,s)^2 \cdot (3\,s)^3 = 108\,s^5.$$

Із постійності величини ДР випливає, що підвищення концентрації у насиченому розчині одного з іонів, на які дисоціює малорозчинний електроліт (наприклад, внаслідок добавляння натрій сульфату в насичений розчин барій сульфату), має привести до зменшення концентрації іншого іона, причому такого, щоб добуток нових концентрацій іонів виявився рівним ДР. Розчинність електроліту зменшиться, і частина його випаде в осад.

Якщо добуток концентрацій іонів, з яких складається малорозчинний електроліт, менший за його ДР, то відповідний

розчин є ненасиченим (осаду немає); якщо дорівнює ДР, то розчин насичений (осад також відсутній); якщо перевищує ДР, то розчин відповідає пересиченому, і в ньому має утворитися деяка кількість осаду. Осадження продовжуватиметься доти, доки добуток концентрацій іонів у розчині не стане рівним ДР.

■ **Приклад 8.** Розчинність кальцій фториду при 25 °С становить 0,0016 г на 100 г води. Визначити добуток розчинності солі.

Розв'язання. Визначаємо розчинність кальцій фториду CaF_2 у молях на літр.

Оскільки насичений розчин цієї солі є дуже розбавленим, то його густина практично дорівнює густині води (1 г/см³). Отже, в 1 л розчину міститься 0,0016 · 1000/100 = 0,016 г кальцій фториду:

$$M(CaF_2) = 78 \text{ г/моль};\; \nu(CaF_2) = 0{,}016/78 = 2{,}05 \cdot 10^{-4} \text{ моль};$$

$$s(CaF_2) = 2{,}05 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Концентрації іонів солі в насиченому розчині становитимуть:

$$[Ca^{2+}] = 2{,}05 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};\; [F^-] = 2 \cdot 2{,}05 \cdot 10^{-4} = 4{,}10 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$ДР(CaF_2) = [Ca^{2+}][F^-]^2 = 2{,}05 \cdot 10^{-4} \cdot (4{,}10 \cdot 10^{-4})^2 = 3{,}45 \cdot 10^{-11}.$$

Відповідь. Добуток розчинності CaF_2 дорівнює $3{,}45 \cdot 10^{-11}$.

■ **Приклад 9.** Обчислити розчинність лантан йодату в грамах на літр, якщо добуток розчинності $La(IO_3)_3$ дорівнює $6{,}3 \cdot 10^{-12}$.

Розв'язання. Позначаємо розчинність солі через s (моль/л). Тоді

$$[La^{3+}] = s \text{ моль/л};\; [IO_3^-] = 3s \text{ моль/л};$$

$$ДР(La(IO_3)_3) = 6{,}3 \cdot 10^{-12} = [La^{3+}][IO_3^-]^3 =$$

$$= s \cdot (3s)^3 = 27s^4;\; s^4 = 2{,}3 \cdot 10^{-13}.$$

Після логарифмування добутого виразу знаходимо s (останній етап розрахунку пояснений у прикладі 6):

$$4 \lg s = \lg 2{,}3 + \lg (10^{-13});\; 4 \lg s = 0{,}36 - 13 = -12{,}64\;;$$

$$\lg s = -3{,}16 = -4 + 0{,}84;\; s = 6{,}9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Тепер знаходимо розчинність солі у грамах на літр:

$$M(La(IO_3)_3) = 664 \text{ г/моль};\; s' = 664 \cdot 6{,}9 \cdot 10^{-4} = 0{,}458 \text{ г/л}.$$

Відповідь. Розчинність $La(IO_3)_3$ становить 0,458 г/л.

■ **Приклад 10.** У скільки разів розчинність барій сульфату в сантимолярному розчині $BaCl_2$ менша, ніж у чистій воді? ДР ($BaSO_4$) = $1,1 \cdot 10^{-10}$.

Розв'язання. Розраховуємо розчинність $BaSO_4$ у воді. Позначивши розчинність через s (моль/ л), дістаємо:

$$ДР(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = s^2; \; s = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Нехай розчинність барій сульфату в $0,01M$ розчині $BaCl_2$ становить s моль/л. Концентрація іонів SO_4^{2-} також дорівнює s' моль/л, а іонів Ba^{2+} – (s' + 0,01) моль/л. Підставивши ці значення концентрацій у вираз для ДР, знаходимо s':

$$ДР(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = (s' + 0,01)\, s'.$$

Розчинність $BaSO_4$ в чистій воді становить близько 10^{-5} моль/л, а в розчині $BaCl_2$ значно менша. Тому значенням s' (у дужках) порівняно з 0,01 можна знехтувати:

$$(s' + 0,01)\, s' \approx 0,01\, s' = 1,1 \cdot 10^{-10}; \;\; s' = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л;}$$

$$s/s' = 1,05 \cdot 10^{-5}/(1,1 \cdot 10^{-8}) \approx 1000.$$

Відповідь. Розчинність барій сульфату в розчині $BaCl_2$ в 1000 разів менша, ніж у воді.

■ **Приклад 11.** Чи утвориться осад, якщо змішати рівні об'єми розчинів NaCl та $TlNO_3$, концентрація кожного з яких дорівнює 0,02 моль/л? ДР (TlCl) = $1,7 \cdot 10^{-4}$.

Розв'язання. Під час зливання рівних об'ємів розчинів відбувається їхнє взаємне розбавляння вдвічі. Отже, у кінцевому розчині концентрації іонів складають:

$$[Cl^-] = 0,01 \text{ моль/л; } [Tl^+] = 0,01 \text{ моль/л;}$$

$$[Tl^+][Cl^-] = 0,01 \cdot 0,01 = 10^{-4} < ДР(TlCl).$$

Відповідь. Осад не утворюється.

Характерним типом хімічних перетворень за участю електролітів є реакції обміну — процеси, в результаті яких речовини частково або повністю обмінюються іонами.

Обмінна реакція між електролітами відбувається в напрямі зменшення кількості іонів у розчині. Це можливе у таких випадках:

1) частина іонів вилучається з розчину внаслідок утворення осаду чи газу;

2) продукт реакції є більш слабким електролітом, ніж електроліти-реагенти;

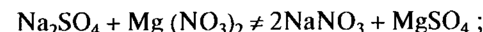
3) утворюються малодисоційовані складні іони — гідрогеноаніони слабких кислот (наприклад, HCO_3^-, HPO_4^{2-}), гідроксокатіони слабких основ та амфотерних гідроксидів ($FeOH^+$, $Al(OH)_2^+$), комплексні іони ($[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$).

Якщо малорозчинні або слабкодисоційовані речовини є серед продуктів і серед реагентів, то напрям реакції відповідає утворенню найменш розчинної чи найменш дисоційованої сполуки.

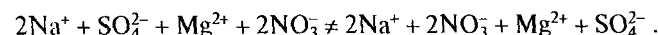
Для реакцій між електролітами, крім звичайних, «молекулярних» рівнянь записують і так звані іонно-молекулярні рівняння, що розкривають суть перетворень даного типу. В іонно-молекулярному рівнянні вказують ту форму речовини, що домінує в реакційному середовищі: сильні електроліти, що перебувають у розчині, подають відповідними іонами, а слабкі електроліти, гази, малорозчинні речовини, що утворюють осад, — у молекулярній, недисоційованій формі.

■ **Приклад 12.** Чи можливі реакції у водному розчині між: а) натрій сульфатом і магній нітратом; б) амоній сульфідом і купрум (II) хлоридом; в) алюміній перхлоратом, взятим у надлишку, та натрій гідроксидом; г) хром (III) сульфатом та калій гідроксидом, взятим у надлишку; д) аргентум хроматом (осад) та соляною кислотою; е) натрій дигідрогенфосфатом та калій гідроксидом? Скласти іонно-молекулярні рівняння реакцій.

Розв'язання і відповіді. Реакція «а» неможлива, оскільки всі іони залишаються в розчині без зміни:

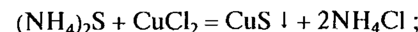


$$Na_2SO_4 + Mg(NO_3)_2 \neq 2NaNO_3 + MgSO_4\,;$$



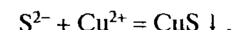
$$2Na^+ + SO_4^{2-} + Mg^{2+} + 2NO_3^- \neq 2Na^+ + 2NO_3^- + Mg^{2+} + SO_4^{2-}\,.$$

Реакція «б» відбувається внаслідок зв'язування частини іонів в осад:



$$(NH_4)_2S + CuCl_2 = CuS\downarrow + 2NH_4Cl\,;$$

$$2NH_4^+ + S^{2-} + Cu^{2+} + 2Cl^- = CuS\downarrow + 2NH_4^+ + 2Cl^-\,;$$

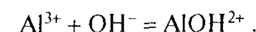


$$S^{2-} + Cu^{2+} = CuS\downarrow\,.$$

Реакція «в» відбувається через утворення слабкодисоційованого складного іона (гідроксокатіона):

$$Al(ClO_4)_3 \text{ (надлишок)} + NaOH = AlOH(ClO_4)_2 + NaClO_4\,;$$

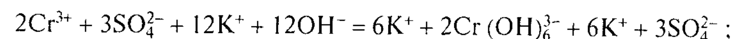
$$Al^{3+} + 3ClO_4^- + Na^+ + OH^- = AlOH^{2+} + 2ClO_4^- + Na^+ + ClO_4^-\,;$$

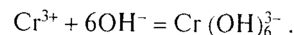


$$Al^{3+} + OH^- = AlOH^{2+}\,.$$

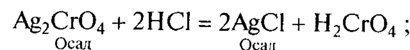
Реакція «г» відбувається, оскільки частина іонів зв'язується у комплексні іони:

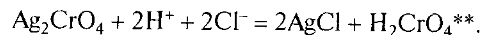
$$Cr_2(SO_4)_3 + 12KOH \text{ (надлишок)} = 2K_3Cr(OH)_6 + 3K_2SO_4 ;$$


$$2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 12K^+ + 12OH^- = 6K^+ + 2Cr(OH)_6^{3-} + 6K^+ + 3SO_4^{2-} ;$$

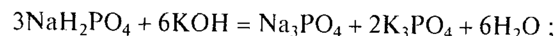

$$Cr^{3+} + 6OH^- = Cr(OH)_6^{3-} .$$

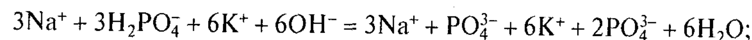
Реакція «д» можлива, тому що її продукт AgCl менш розчинний, ніж реагент Ag_2CrO_4*, а кислота, яка утворюється, є слабкішою за вихідну:

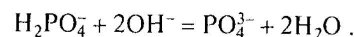

$$\underset{\text{Осад}}{Ag_2CrO_4} + 2HCl = \underset{\text{Осад}}{2AgCl} + H_2CrO_4 ;$$


$$Ag_2CrO_4 + 2H^+ + 2Cl^- = 2AgCl + H_2CrO_4^{**}.$$

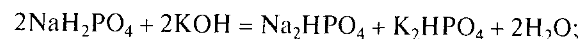
Реакція «е» відбувається внаслідок того, що її продукт (вода) дисоціює слабкіше за реагент (дигідрогенфосфат-іони):

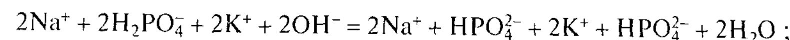

$$3NaH_2PO_4 + 6KOH = Na_3PO_4 + 2K_3PO_4 + 6H_2O ;$$

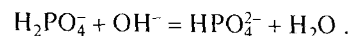

$$3Na^+ + 3H_2PO_4^- + 6K^+ + 6OH^- = 3Na^+ + PO_4^{3-} + 6K^+ + 2PO_4^{3-} + 6H_2O;$$


$$H_2PO_4^- + 2OH^- = PO_4^{3-} + 2H_2O .$$

Можливий також перебіг реакції «е» з утворенням гідрогенфосфат-іонів:


$$2NaH_2PO_4 + 2KOH = Na_2HPO_4 + K_2HPO_4 + 2H_2O;$$

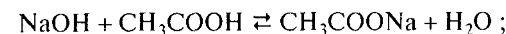

$$2Na^+ + 2H_2PO_4^- + 2K^+ + 2OH^- = 2Na^+ + HPO_4^{2-} + 2K^+ + HPO_4^{2-} + 2H_2O ;$$

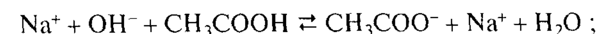

$$H_2PO_4^- + OH^- = HPO_4^{2-} + H_2O .$$

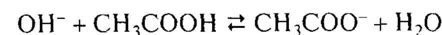
Реакції обміну між електролітами можуть відбуватися не до кінця. У деяких випадках має місце встановлення хімічної рівноваги, яка зміщена (здебільшого — досить істотно) у бік утворення менш дисоційованої сполуки чи іона. Наприклад, після взаємодії еквівалентних кількостей натрій гідроксиду та оцтової кислоти:

* У цьому можна переконатися, розрахувавши розчинності солей із значень ДР.

** Хроматну кислоту, як електроліт середньої сили, можна записати в іонно-молекулярному рівнянні як у недисоційованій, так і в дисоційованій формах.


$$NaOH + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COONa + H_2O ;$$


$$Na^+ + OH^- + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + Na^+ + H_2O ;$$

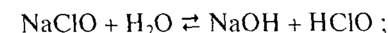

$$OH^- + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H_2O$$

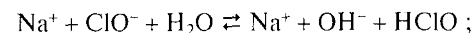
кінцевий розчин має слабколужну реакцію (проба з індикатором). Отже, у розчині залишаються, що не прореагували, невелика частка іонів OH^- і така сама частка молекул оцтової кислоти. Рівновага реакції виявляється зміщеною у бік утворення води як більш слабкого електроліту ($K = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$) порівняно з оцтовою кислотою ($K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$).

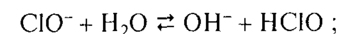
Така сама рівновага встановлюється і після розчинення у воді твердої солі — натрій ацетату. У цьому випадку також матимемо слабколужний розчин: невелика частка солі прореагує з водою з утворенням сильної основи та слабкої кислоти. Останнє перетворення належить до важливої групи реакцій обміну — реакцій *гідролізу солей.* Розглянемо гідроліз солей детальніше.

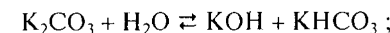
Отже, гідролізу можуть зазнавати солі, утворені одним (кислотою чи основою) чи двома (і кислотою, і основою) слабкими електролітами. Гідроліз солей сильних основи та кислоти не відбувається.

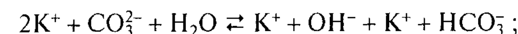
Якщо сіль утворена сильною основою та слабкою кислотою, то одним із продуктів гідролізу є ця сама основа, яка зумовлює лужну реакцію розчину солі, а другим — речовина кислотної природи: слабка кислота чи кисла сіль (якщо кислота, яка брала участь в утворенні солі, є багатоосновною):

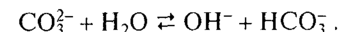

$$NaClO + H_2O \rightleftarrows NaOH + HClO ;$$


$$Na^+ + ClO^- + H_2O \rightleftarrows Na^+ + OH^- + HClO ;$$


$$ClO^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + HClO ;$$

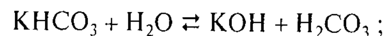

$$K_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows KOH + KHCO_3 ;$$


$$2K^+ + CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows K^+ + OH^- + K^+ + HCO_3^- ;$$

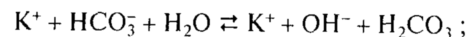

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows OH^- + HCO_3^- .$$

Із записаних іонно-молекулярних рівнянь випливає, що гідроліз солей вибраного типу полягає у взаємодії аніона слабкої кислоти з водою, який відщеплює від неї катіон Гідрогену та приєднує до себе. Оскільки іон HCO_3^- здатний

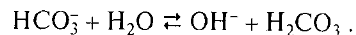
приєднувати ще один катіон Гідрогену, то гідроліз калій карбонату може відбуватися далі (з водою реагуватиме кисла сіль):



$$KHCO_3 + H_2O \rightleftarrows KOH + H_2CO_3 ;$$



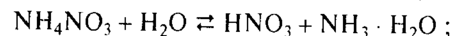
$$K^+ + HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows K^+ + OH^- + H_2CO_3 ;$$



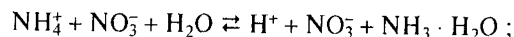
$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + H_2CO_3 .$$

Отже, остання реакція є другою стадією гідролізу калій карбонату. Для солей, здатних до ступінчастого гідролізу, часто здійснюється лише перша стадія процесу (подальші стадії практично не відбуваються).

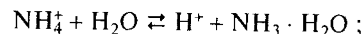
У наведених прикладах гідролітична рівновага реакції зміщена вліво, у напряму утворення найменш дисоційованих часточок — молекул води. Глибина гідролізу солей даного типу здебільшого незначна. Якщо сіль утворена слабкою основою (нею може бути й амфотерний гідроксид) та сильною кислотою, то продуктами гідролізу є ця кислота, що надає розчину кислої реакції, та речовина осно́вної природи: слабка основа чи осно́вна сіль (якщо основа, за участі якої утворилася сіль, — багатокислотна):



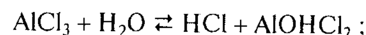
$$NH_4NO_3 + H_2O \rightleftarrows HNO_3 + NH_3 \cdot H_2O ;$$



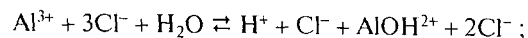
$$NH_4^+ + NO_3^- + H_2O \rightleftarrows H^+ + NO_3^- + NH_3 \cdot H_2O ;$$



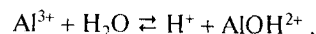
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows H^+ + NH_3 \cdot H_2O ;$$



$$AlCl_3 + H_2O \rightleftarrows HCl + AlOHCl_2 ;$$



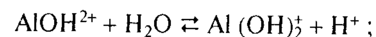
$$Al^{3+} + 3Cl^- + H_2O \rightleftarrows H^+ + Cl^- + AlOH^{2+} + 2Cl^- ;$$



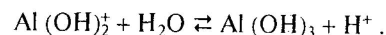
$$Al^{3+} + H_2O \rightleftarrows H^+ + AlOH^{2+} .$$

Суть гідролізу солей цього типу полягає у приєднанні катіонами солі гідроксид-аніонів, що відщеплюються молекулами води.

Для другого перетворення можливі ще дві стадії:



$$AlOH^{2+} + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_2^+ + H^+ ;$$



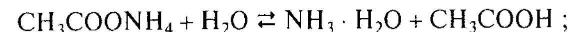
$$Al(OH)_2^+ + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + H^+ .$$

Однак за звичайних умов гідроліз відбувається практично лише за першою стадією.

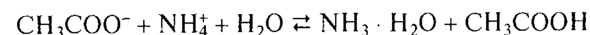
Гідроліз солей, утворених слабкою основою та сильною кислотою, навіть за першою стадією, як правило, відбувається неповністю.

Якщо сіль утворена слабкими основою та кислотою, то вона значною мірою, а нерідко і повністю, гідролізує, утворюючи основу (чи осно́вну сіль) та кислоту (чи кислу сіль). Кислотність при цьому кінцевого розчину буває різною.

Приклади гідролізу солей цього типу:



$$CH_3COONH_4 + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + CH_3COOH ;$$

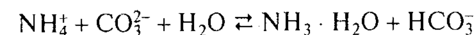


$$CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + CH_3COOH$$

(гідроліз неповний; середовище нейтральне, оскільки кислота й основа — електроліти однакової сили (див. додаток. Таблиця констант дисоціації кислот та основ);

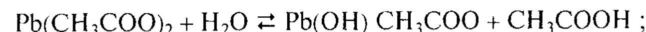
$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + NH_4HCO_3 ;$$

$$2NH_4^+ + CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + NH_4^+ + HCO_3^- ;$$



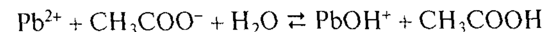
$$NH_4^+ + CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + HCO_3^-$$

(гідроліз неповний; середовище слабколужне, оскільки основа дисоціює сильніше, ніж карбонатна кислота за другою стадією);



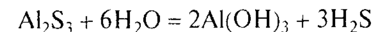
$$Pb(CH_3COO)_2 + H_2O \rightleftarrows Pb(OH)\,CH_3COO + CH_3COOH ;$$

$$Pb^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows PbOH^+ + CH_3COO^- + CH_3COOH ;$$



$$Pb^{2+} + CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows PbOH^+ + CH_3COOH$$

(гідроліз неповний; середовище слабкокисле, тому що кислота дисоціює сильніше, ніж $Pb(OH)_2$ за другою стадією осно́вної дисоціації);



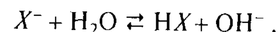
$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

(гідроліз повний; середовище практично нейтральне).

Гідролітичний процес з кількісного боку характеризують ступенем та константою гідролізу. *Ступінь гідролізу* $\alpha_г$ — це частка солі, що зазнала гідролізу, або відношення кількості речовини солі, що прореагувала з водою, до загальної кількості речовини її. Найчастіше ступінь гідролізу записують як відношення концентрації одного з продуктів гідролізу до загальної концентрації солі. *Константа гідролізу* $K_г$ — це відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів

гідролізу до рівноважної концентрації солі, тобто концентрації тієї частини речовини, що не прореагувала з водою.

Для солі типу MX (NaF, KCN тощо), утвореної сильною основою та слабкою кислотою, що гідролізує за рівнянням



$$X^- + H_2O \rightleftarrows HX + OH^-,$$

вирази для ступеня та константи гідролізу мають такий вигляд:

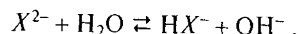
$$\alpha_г = [HX]/C_{MX} = [OH^-]/C_{MX};\quad K_г = [HX][OH^-]/[X^-].$$

Помноживши чисельник і знаменник у виразі для константи гідролізу на $[H^+]$, матимемо:

$$K_г = \frac{[HX][OH^-]}{[X^-]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K(H_2O)}{K(HX)}.$$

Отже, чим менше значення $K(HX)$ (чим слабкіша кислота), тим більша величина $K_г$ (тим сильніший гідроліз солі).

Якщо сіль даного типу утворена двохосновною кислотою та має склад M_2X (Na_2CO_3, K_2S тощо), то її гідроліз, як уже зазначалося, відбувається практично лише за першою стадією:



$$X^{2-} + H_2O \rightleftarrows HX^- + OH^-.$$

У цьому випадку

$$K_г = \frac{[HX^-][OH^-]}{[X^{2-}]} = \frac{[HX^-][OH^-]}{[X^{2-}]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K(H_2O)}{K_2(H_2X)}.$$

Аналогічно можна вивести вирази для константи гідролізу солі слабкої основи та сильної кислоти.

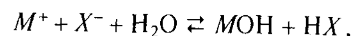
Для солі складу MX

$$K_г = K(H_2O)/K(MOH),$$

а для солі складу MX_2 –

$$K_г = K(H_2O)/K_2(M(OH)_2).$$

Якщо сіль складу MX утворена слабкою кислотою HX та слабкою основою MOH і гідроліз її відбувається неповністю (наприклад, CH_3COONH_4)



$$M^+ + X^- + H_2O \rightleftarrows MOH + HX,$$

то

$$K_г = \frac{[MOH][HX]}{[M^+][X^-]}.$$

Помноживши чисельник та знаменник на $[H^+][OH^-]$, матимемо:

$$K_г = \frac{[MOH][HX]}{[M^+][X^-]} \cdot \frac{[H^+][OH^-]}{[H^+][OH^-]} = \frac{K(H_2O)}{K(MOH)\cdot K(HX)}.$$

Зв'язок між ступенем та константою гідролізу аналогічний до того, який встановлюється згідно із законом розведення Оствальда для відповідних характеристик процесу електролітичної дисоціації:

$$K_г = \alpha_г^2\, C_{солі}/(1 - \alpha_г).$$

Оскільки константа гідролізу, як константа одного з видів хімічної рівноваги, не залежить від концентрації, то при підвищенні концентрації солі згідно з останнім виразом ступінь гідролізу зменшується, а при пониженні — збільшується.

■ **Приклад 13.** Чому дорівнюють ступінь та константа гідролізу амоній хлориду в $0{,}03M$ розчині, якщо pH розчину становить 5,5?

Розв'язання. Гідроліз амоній хлориду відбувається внаслідок взаємодії катіонів солі з водою:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H^+.$$

Знаходимо концентрацію іонів Гідрогену:

$$pH = -\lg[H^+] = 5{,}5;\quad \lg[H^+] = -5{,}5 = -6 + 0{,}5;$$

$$[H^+] = 3{,}16 \cdot 10^{-6}\ моль/л.$$

Розраховуємо ступінь та константу гідролізу:

$$\alpha_г = [H^+]/C_{солі} = 3{,}16 \cdot 10^{-6}/(3 \cdot 10^{-2}) = 1{,}05 \cdot 10^{-4},\ або\ 0{,}0105\ \%;$$

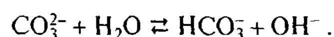
$$K_г = \alpha_г^2\, C_{солі}/(1 - \alpha_г) = (1{,}05 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 3 \cdot 10^{-2}/(1 - 1{,}05 \cdot 10^{-4}) =$$

$$= 3{,}3 \cdot 10^{-10}.$$

Відповідь. Ступінь гідролізу дорівнює $1{,}05 \cdot 10^{-4}$, або 0,0105 %, а константа гідролізу — $3{,}3 \cdot 10^{-10}$.

■ **Приклад 14.** Обчислити pH 0,1 н. розчину натрій карбонату.

Розв'язання. Гідроліз натрій карбонату відбувається згідно з рівнянням:


$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^- .$$

Знаходимо константу гідролізу солі, використавши наведене у додатку значення константи дисоціації карбонатної кислоти за другою стадією:

$$K_г = K(H_2O)/K_2(H_2CO_3) = 10^{-14}/4,7 \cdot 10^{-11} = 2,13 \cdot 10^{-4} .$$

Молярність розчину солі дорівнює 0,1 : 2 = 0,05. Розраховуємо ступінь гідролізу Na_2CO_3:

$$K_г = 2,13 \cdot 10^{-4} = \alpha_г^2 \, C_{солі}/(1 - \alpha_г) = \alpha_г^2 \cdot 0,05/(1 - \alpha_г) ;$$

$$0,05 \, \alpha_г^2 + 2,13 \cdot 10^{-4} \, \alpha_г - 2,13 \cdot 10^{-4} = 0 ;$$

Додатній корінь рівняння $\alpha_г = 6,32 \cdot 10^{-2}$.

Тепер обчислюємо концентрацію гідроксид-іонів та pH розчину:

$$[OH^-] = \alpha_г \, C_{солі} = 6,32 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - (-\lg [OH^-]) =$$

$$= 14 + \lg(3,16 \cdot 10^{-3}) = 14 - 3 + 0,5 = 11,5 .$$

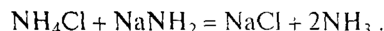
Відповідь. pH 0,1 н. розчину Na_2CO_3 дорівнює 11,5.

Реакції за участю електролітів, що полягають в обміні чи сполученні іонів, відбуваються не лише у водному розчині. В інших умовах (неводні розчини, відсутність розчинника) багато речовин нагадують класичні кислоти, основи, солі, хоча згідно з теорією Арреніуса вони не належать до жодного з цих класів сполук.

Однак не тільки вода, а й деякі інші розчинники здатні до самоіонізації, наприклад, рідкий аміак:

$$2NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^- .$$

За так званою *концепцією сольвосистем* сполуки, що збільшують концентрацію катіонів розчинника, належать до кислот (у цьому розчиннику), а ті, що збільшують концентрацію аніонів розчинника, — до основ. Так, у рідкому аміаку кислотою є будь-яка сіль амонію, а основою — амід (наприклад, $NaNH_2$ чи $Ca(NH_2)_2$). Реакцією нейтралізації у цьому розчиннику є така:


$$NH_4Cl + NaNH_2 = NaCl + 2NH_3 .$$

■ **Приклад 15.** Назвати реакцію нейтралізації, що відбуватиметься в чистій оцтовій кислоті як розчиннику.

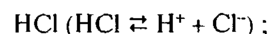
Розв'язання і відповідь. Кислотою має бути речовина, що дисоціює з утворенням іонів Гідрогену (катіони розчинника), а основою — речовина, що містить ацетат-іони (аніони розчинника). Приклад реакції нейтралізації:

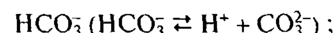
$$HCl \text{ (кислота)} + CH_3COOK \text{ (основа)} \rightarrow$$

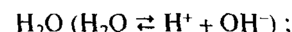
$$\rightarrow KCl \text{ (сіль)} + CH_3COOH \text{ (розчинник)} .$$

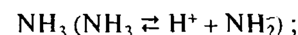
Згідно з *концепцією кислот та основ Бренстеда — Лоурі*, або *протолітичною концепцією*, кислоти — це речовини або часточки, що є донорами протонів (серед них є і класичні кислоти), а основи — речовини або часточки, що є акцепторами протонів.

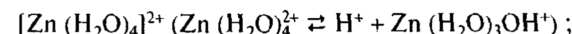
Кислоти Бренстеда — Лоурі:


$HCl \; (HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-)$;


$HCO_3^- \; (HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-})$;

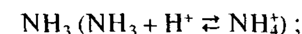

$H_2O \; (H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-)$;

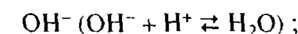

$NH_3 \; (NH_3 \rightleftarrows H^+ + NH_2^-)$;


$[Zn(H_2O)_4]^{2+} \; (Zn(H_2O)_4^{2+} \rightleftarrows H^+ + Zn(H_2O)_3OH^+)$;

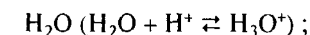
$NH_4^+ \; (NH_4^+ \rightleftarrows H^+ + NH_3)$ та ін.

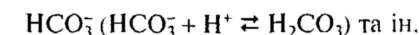
Основи Бренстеда — Лоурі:


$NH_3 \; (NH_3 + H^+ \rightleftarrows NH_4^+)$;

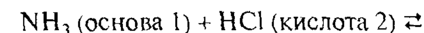

$OH^- \; (OH^- + H^+ \rightleftarrows H_2O)$;

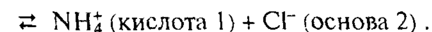
$Cl^- \; (Cl^- + H^+ \rightleftarrows HCl)$;


$H_2O \; (H_2O + H^+ \rightleftarrows H_3O^+)$;


$HCO_3^- \; (HCO_3^- + H^+ \rightleftarrows H_2CO_3)$ та ін.

Реакція кислоти з основою згідно з протолітичною концепцією призводить до утворення інших кислоти та основи:

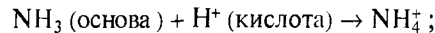

$$NH_3 \text{ (основа 1)} + HCl \text{ (кислота 2)} \rightleftarrows$$


$$\rightleftarrows NH_4^+ \text{ (кислота 1)} + Cl^- \text{ (основа 2)} .$$

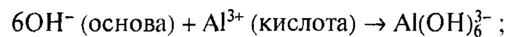
Речовини (іони) NH_3 та NH_4^+, Cl^- та HCl є двома парами спряжених основи та кислоти. Термін «нейтралізація» в концепції Бренстеда — Лоурі не використовується.

Ознака кислоти *за концепцією Льюїса* — це здатність приєднувати одну чи кілька електронних пар, тобто виявляти акцепторні властивості, а основи — їх віддавати, бути донором електронних пар. Кислоти Льюїса — катіони металічних елементів, іони H^+ тощо; основи Льюїса — $:NH_3$, $::OH_2$, $::OH^-$, $:\ddot{Cl}^-:$ тощо.

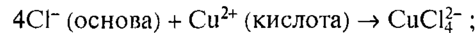
Кислотно-оснóвними перетвореннями, згідно з концепцією Льюїса, крім «класичних» реакцій ($H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$), є реакції комплексоутворення, наприклад:



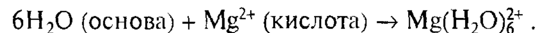
$$NH_3\ (\text{основа}) + H^+\ (\text{кислота}) \rightarrow NH_4^+;$$



$$6OH^-\ (\text{основа}) + Al^{3+}\ (\text{кислота}) \rightarrow Al(OH)_6^{3-};$$



$$4Cl^-\ (\text{основа}) + Cu^{2+}\ (\text{кислота}) \rightarrow CuCl_4^{2-};$$



$$6H_2O\ (\text{основа}) + Mg^{2+}\ (\text{кислота}) \rightarrow Mg(H_2O)_6^{2+}.$$

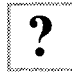
Активність різних молекул та іонів у кислотно-оснóвних перетвореннях неоднакова. Існує *концепція жорстких і м'яких кислот та основ Пірсона,* або *концепція ЖМКО,* яка класифікує кислоти та основи Льюїса, виділяє кілька факторів, від яких залежить здатність до взаємодії між ними.

Жорсткі основи та кислоти — це молекули чи іони невеликих розмірів (останні, здебільшого, з «інертногазовими» електронними оболонками), які важко поляризуються. При взаємодії двох таких часточок (основи та кислоти) здійснюється зв'язок з високою часткою іонності. Жорсткі основи — F^-, OH^-, H_2O, NH_3, Cl^- тощо; жорсткі кислоти — H^+, Li^+, Be^{2+}, Al^{3+} тощо.

М'які основи та кислоти — це великі за розміром часточки, які мають пухкі зовнішні електронні оболонки, що легко поляризуються. Зв'язок між двома іонами такого типу характеризується значною часткою ковалентності. М'які основи I^-, S^{2-}, NCS^-, H^- тощо; м'які кислоти — Hg^{2+}, Pb^{2+}, Tl^+, Cd^{2+} тощо.

Між собою найбільш активно та найбільш повно реагують жорстка основа із жорсткою кислотою, м'яка основа із м'якою кислотою, а продукти цих перетворень є найстійкішими.

Розглянуті концепції кислот та основ характеризують різні особливості кислотно-оснóвної взаємодії, доповнюють одна одну, дають змогу передбачити й пояснити поведінку реагуючих речовин у різних умовах.



Запитання, задачі і вправи

7.1. Які речовини називаються електролітами? Чи завжди оцтова кислота, натрій хлорид, калій гідроксид виявляють властивості електролітів? Дайте необхідні пояснення.

7.2. Які типи речовин іонізовані в розплавленому (рідкому) стані?

7.3. Які властивості розчинника та особливості будови його молекул впливають на можливість електролітичної дисоціації розчинених у ньому речовин?

7.4. Як пояснити різну електропровідність спиртового та водного розчинів однакової концентрації однієї й тієї самої солі? Який розчин має вищу електропровідність?

7.5. Хлороводень, розчиняючись у воді, майже повністю іонізується, а в мурашиній кислоті його іонізація відбувається приблизно на третину. У чому причина такої відмінності?

7.6. Що називається діелектричною проникністю?

7.7. Співставте механізми появи іонів у розчині при розчиненні у воді натрій хлориду та хлороводню.

7.8. Як відбувається гідратація катіонів та аніонів? Які типи хімічного зв'язку реалізуються при утворенні іонних гідратів? Чи однакові за стійкістю катіонні та аніонні гідрати? Відповідь обгрунтуйте.

7.9. Як пояснити те, що із водного розчину часто кристалізуються безводні солі, хоча всі іони у ньому гідратовані?

7.10. Дайте визначення основ, кислот, солей з урахуванням особливостей електролітичної дисоціації сполук.

7.11. Складіть схеми електролітичної дисоціації кількох кислих, оснóвних, подвійних, комплексних солей та дайте необхідні пояснення.

7.12. Чим відрізняються сильні та слабкі електроліти? Чи можна передбачити належність речовини до першої чи другої групи електролітів, знаючи її будову?

7.13. Чи можна вважати барій сульфат та кальцій карбонат слабкими електролітами і чому?

7.14. Як змінюється сила кислоти, якщо в молекулі оцтової кислоти атоми Гідрогену метильної групи заміщувати на атоми галогену?

7.15. Що таке ступінь електролітичної дисоціації? Від яких факторів залежить його значення і як саме? Відповідь обгрунтуйте.

7.16. Маємо два розчини з концентраціями іонів Гідрогену $8 \cdot 10^{-6}$ та $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. В якому розчині міститься більше цих іонів та у скільки разів?

7.17. Заповніть пропуски в таблиці, що характеризують розчини оцтової кислоти:

C, моль/л	1	0,1	...	...	$1 \cdot 10^{-4}$
α	$4 \cdot 10^{-3}$	...	$4{,}2 \cdot 10^{-2}$	11,8 %	30,6 %
$[H^+]$, моль/л	...	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$4{,}2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}18 \cdot 10^{-4}$	...

7.18. Чи зміниться значення ступеня дисоціації оцтової кислоти (якщо так, то як саме) після: а) доливання в її водний розчин сильної кислоти; б) розчинення натрій ацетату; в) розбавлення розчину; г) нагрівання розчину?

7.19. Яких часточок найбільше, а яких найменше у 50 %-му водному розчині оцтової кислоти?

7.20. Узято 1 моль ферум (III) сульфату, 2 моль хром (III) хлориду, 3 моль натрій карбонату та 4 моль калій гідроксиду. Де міститься найбільше, а де — найменше сумарне число іонів?

7.21. Як пояснити те, що ступінь дисоціації натрій хлориду у водному розчині за результатами експерименту (наприклад, кріоскопії чи вивчення електропровідності) менше за 100 %, хоча у твердому стані та у розчині молекул солі немає?

7.22. Розкрийте фізичний зміст величини уявний ступінь дисоціації.

7.23. У розчинах солей складу $M^{+}A^{-}$, $M^{2+}A_2^{-}$, $M^{+2}A^{2-}$ та $M^{2+}A^{2-}$ з однаковою молярною концентрацією уявний ступінь дисоціації найвищий для солей першого типу, а найнижчий — для солей останнього типу. Як це пояснити?

7.24. Чи однакові концентрації іонів Гідрогену в розчинах різних кислот однієї й тієї самої концентрації (молярної, молярної еквівалентів, у масових частках)? Наведіть приклади та дайте необхідні пояснення.

7.25. Дайте визначення константи електролітичної дисоціації. Чи для всіх електролітів можна її розрахувати? Від яких факторів залежить величина цієї константи?

7.26. Яку характеристику і чому краще використовувати для опису поведінки слабких електролітів у розчинах — ступінь дисоціації чи константу дисоціації?

7.27. Розташуйте кислоти в порядку зростання їх сили: оцтову ($K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$), валеріанову ($K = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$) та нітритну ($K = 4{,}6 \cdot 10^{-4}$).

7.28. Виведіть математичний вираз закону розведення Оствальда для електроліту складу AB (встановіть зв'язок

константи електролітичної дисоціації із ступенем дисоціації та молярною концентрацією електроліту).

7.29. Обчисліть константу дисоціації оцтової кислоти, якщо ступінь її дисоціації в 0,1 н. розчині дорівнює 1,32 %.

7.30. При якій концентрації нітритної кислоти ступінь дисоціації сполуки становить 0,2?*

7.31. Ступінь дисоціації мурашиної кислоти $HCOOH$ у деякому розчині становить 3 %. Розрахуйте концентрацію іонів Гідрогену в розчині в молях на літр.

7.32. Обчисліть концентрацію гідроксид-іонів у розчині аміаку, що містить 2 моль/л NH_3.

7.33. У скільки разів треба розбавити розчин слабкого електроліту типу AB, щоб ступінь дисоціації його збільшився вдвічі?

7.34. У скільки разів збільшиться чи зменшиться ступінь дисоціації оцтової кислоти CH_3COOH, якщо до її розчину з концентрацією 0,2 моль/л долити такий самий об'єм 0,2 M розчину натрій ацетату CH_3COONa? Вважати дисоціацію солі повною.

7.35. У яких випадках електролітична дисоціація має ступінчастий характер? Що таке ступінчаста константа дисоціації? Запишіть математичні вирази таких величин для ортофосфатної кислоти. Яке співвідношення значень ступінчастих та повної констант дисоціації?

7.36. Насичений водний розчин вуглекислого газу при 25 °C та 101,3 кПа має концентрацію 0,04 моль/л. Обчисліть концентрації карбонат- та гідрогенкарбонат-іонів у цьому розчині, памятаючи, що константи дисоціації кислоти розраховано для випадку повної взаємодії оксиду з водою.

7.37. Чи можуть натрій сульфід Na_2S (подібно до H_2S) або калій ортофосфат K_3PO_4 (подібно до H_3PO_4) дисоціювати ступінчасто? Відповідь обгрунтуйте.

7.38. Що таке ізотонічний коефіцієнт? Який фізичний зміст цієї величини?

7.39. Розчин бензойної кислоти в бензолі має значення ізотонічного коефіцієнта, менше за одиницю. Як це можна пояснити?

7.40. Виведіть формули, що встановлюють зв'язок між ізотонічним коефіцієнтом та ступенем дисоціації для електролітів AB (двохіонного), AB_2 (трьохіонного), AB_{k-1} (k-іонного).

* При потребі для розв'язування задач використовуйте значення констант дисоціації електролітів, наведені в додатку 2.

7.41. Визначте ізотонічний коефіцієнт для децимоляльного розчину оцтової кислоти, що починає замерзати при −0,19 °С.

7.42. Обчисліть уявний ступінь дисоціації натрій хлориду в розчині з концентрацією солі 2 моль/л, якщо осмотичний тиск розчину при 0 °С дорівнює 6,9 МПа.

7.43. Розчин, в 1 л якого міститься 34,2 г цукру $C_{12}H_{22}O_{11}$, є ізотонічним 0,06 *M* розчину калій нітрату. Визначте уявний ступінь дисоціації калій нітрату в даному розчині.

7.44. Чому дорівнює молярна концентрація неелектроліту в розчині, який є ізотонічним 0,05 н. розчину калій сульфату? Уявний ступінь дисоціації солі у цьому розчині становить 68 %.

7.45. Визначте осмотичний тиск розчину сульфату двовалентного елемента з молярною концентрацією еквівалентів 0,1 моль/л, якщо уявний ступінь дисоціації солі дорівнює 0,5.

7.46. Тиск водяної пари над розчином 22,2 г кальцій хлориду в 1000 г води при 20 °С становить 2,32 кПа, а тиск пари над водою при цій самій температурі — 2,34 кПа. Визначте уявний ступінь дисоціації солі у розчині.

7.47. Обчисліть тиск пари над розчином 24,8 г калій хлориду в 100 г води при 100 °С, якщо уявний ступінь дисоціації солі дорівнює 75 %.

7.48. Розчин калій нітрату з масовою часткою солі 8,43 % закипає при 100,8 °С. Обчисліть уявний ступінь дисоціації KNO_3 в розчині.

7.49. Розчин 0,1 моль електроліту у 125 г води починає замерзати при −2,4 °С. Уявний ступінь дисоціації електроліту дорівнює 0,61. Які кількості речовини іонів утворюються при дисоціації 1 моль електроліту?

7.50. Внаслідок розчинення 6 г натрій хлориду в 100 г води тиск водяної пари зменшився на 70 Па (над чистою водою дорівнював 2,34 кПа). При якій температурі почне замерзати приготовлений розчин?

7.51. У схемі електролітичної дисоціації води здебільшого записують катіони Гідрогену та аніони гідроксилу. Які іони існують у чистій воді насправді? Які типи хімічного зв'язку в них реалізуються та яка їх просторова будова?

7.52. Чи зміниться валентний кут (якщо так, то як саме) при перетворенні молекули води на іон гідроксонію? Відповідь обгрунтуйте.

7.53. Іон гідроксонію може приєднувати ще три молекули води. Запишіть формулу продукту такого перетворення, охарактеризуйте його просторову будову.

7.54. Чи здатна в принципі молекула води до ступінчастої дисоціації? У разі позитивної відповіді поясніть, чому про це не згадується.

7.55. Обчисліть ступінь електролітичної дисоціації води, якщо кожен літр її містить $1{,}2 \cdot 10^{17}$ іонів.

7.56. Чиста оцтова кислота зазнає, як і вода, незначної дисоціації. Запишіть схему цього процесу з урахуванням сольватації катіонів.

7.57. Складіть схему дисоціації перхлоратної кислоти у рідкому фтороводні з урахуванням сольватації протонів.

7.58. Що таке іонний добуток води?

7.59. Іонний добуток води при 0; 25 та 60 °С відповідно дорівнює $1{,}15 \cdot 10^{-15}$; $1{,}008 \cdot 10^{-14}$ та $9{,}55 \cdot 10^{-14}$. Екзотермічним чи ендотермічним є процес електролітичної дисоціації води?

7.60. Що таке водневий (pH) та гідроксильний (pOH) показники? Чи змінюються їх значення для чистої води при зміні температури?

7.61. Чи може водневий показник при 25 °С дорівнювати нулю; 14; перевищувати 14; бути від'ємною величиною? Відповідь обгрунтуйте, наведіть приклади.

7.62. У скільки разів треба збільшити чи зменшити концентрацію іонів Гідрогену (гідроксилу), щоб pH розчину: а) збільшився на одиницю; б) зменшився на дві одиниці?

7.63. Розмістіть наведені дані про розчини (концентрації іонів наведено у молях на літр) у порядку збільшення їхньої кислотності:

а) $[H^+]$: 10^{-4}; 10^{-7}; $8 \cdot 10^{-7}$; $2 \cdot 10^{-5}$; $0{,}5 \cdot 10^{-4}$;

б) pH: 3; 4,8; 7,4; 7,0;

в) $[OH^-]$: 10^{-3}; 10^{-11}; $2 \cdot 10^{-2}$; $2 \cdot 10^{-11}$; $0{,}2 \cdot 10^{-2}$;

г) $[H^+] = 10^{-6}$; $[OH^-] = 10^{-6}$; pH = 4,5; pOH = 5,4; $[H^+] = 5{,}0$.

Укажіть, де кислі, лужні та нейтральні розчини.

7.64. Маємо розчини з pH = 10 та pH = 6. В якому з них міститься більше іонів Гідрогену (гідроксилу) та у скільки разів?

7.65. Обчисліть співвідношення кількості іонів H^+ та OH^- в розчині з pH = 5.

7.66. Чи можна розчин кислоти з pH = 4 розбавити водою до концентрації іонів Гідрогену 10^{-8} моль/л? Відповідь обгрунтуйте.

7.67. Обчисліть pH та pOH сантинормального розчину соляної кислоти.

7.68. Яка концентрація іонів H^+ та OH^- в розчині, якщо pH його дорівнює: а) 3,0; б) 5,5; в) 9,2?

7.69. Обчисліть pH 0,005*M* розчину кальцій гідроксиду, вважаючи основу повністю дисоційованою.

7.70. Обчисліть масу натрій гідроксиду, що міститься у 5 л розчину з pH = 11, вважаючи дисоціацію основи повною.

7.71. Для яких електролітів розбавляння їхніх розчинів у 10 разів приводить до збільшення (зменшення) значення pH на одиницю?

7.72. Визначте pH децинормального розчину натрій гідроксиду, якщо уявний ступінь дисоціації лугу в розчині становить 85 %.

7.73. Обчисліть pH 0,2*M* розчину сульфітної кислоти H_2SO_3, якщо сполука продисоціювала за першою стадією на 28 %. Дисоціацією за другою стадією знехтуйте.

7.74. Ступінь дисоціації оцтової кислоти у розчині з pH = 3,52 становить 6 %. Визначте молярну концентрацію розчину.

7.75. Обчисліть молярну концентрацію розчину мурашиної кислоти з pH = 3.

7.76. Обчисліть pH мілінормального розчину нітритної кислоти.

7.77. Концентрація розчину одноосновної органічної кислоти дорівнює $6{,}67 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а pH = 5. Визначте константу її дисоціації.

7.78. Обчисліть pH розчину барій гідроксиду з масовою часткою $Ba(OH)_2$ 0,171 %, вважаючи дисоціацію сполуки повною, а густину розчину — рівною одиниці.

7.79. Визначте pH розчину, добутого розчиненням 11,2 л аміаку за нормальних умов у 500 мл води. Густина розчину дорівнює 0,99 г/см^3.

7.80. До 1 л чистої води добавили 1 краплю (0,02 мл) концентрованої азотної кислоти з масовою часткою HNO_3 63 % та густиною 1,39 г/см^3. Визначте pH добутого розчину, вважаючи, що кислота продисоціювала повністю.

7.81. Розчин азотної кислоти з pH = 2 змішали з рівним об'ємом розчину натрій гідроксиду з pH = 11. Визначте pH добутого розчину.

7.82. Скільки грамів чистої мурашиної кислоти треба долити до 2 л розчину цієї самої кислоти з pH = 3,5, щоб зменшити pH на 0,5? Збільшенням об'єму розчину при доливанні кислоти знехтуйте.

7.83. Яким об'ємом води слід розбавити 1 л оцтової кислоти з масовою часткою речовини 0,6 % та густиною ≈ 1 г/см^3 для приготування розчину з pH = 3? Зміною об'єму при змішуванні знехтуйте.

7.84. Температура початку замерзання розчину барій гідроксиду з молярною концентрацією еквівалентів речовини 0,0178 моль/л та густиною ≈ 1 г/см^3 дорівнює – 0,088 °С. Визначте pH розчину.

7.85. У розчини калій гідроксиду та аміаку добавили певну кількість амоній хлориду. Чи зміниться pH розчинів? Якщо так, то як саме?

7.86. Визначте pH розчину, 1 л якого містить 6 г оцтової кислоти та 4,1 г натрій ацетату. Вважайте, що сіль продисоціювала повністю.

7.87. Визначте pH розчину, що містить еквімолярні кількості аміаку та амоній нітрату. Дисоціацію солі вважайте повною.

7.88. Як зміниться pH, якщо розбавити вдвічі: а) 0,2 *M* розчин оцтової кислоти; б) розчин, що містить 0,2 моль/л оцтової кислоти та 0,2 моль/л калій ацетату? Вважайте, що сіль продисоціювала повністю.

7.89. Що таке добуток розчинності? Запишіть його математичний вираз для аргентум хлориду, кальцій гідроксиду, калій гексафтороалюмінату.

7.90. Чи змінюється величина добутку розчинності при: а) зміні температури; б) добавлянні сухої речовини в її насичений розчин?

7.91. Чи застосовується поняття добуток розчинності для добре розчинних речовин, наприклад, натрій хлориду? Відповідь обгрунтуйте.

7.92. Концентрація барій карбонату в насиченому розчині дорівнює $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/л*. Визначте ДР ($BaCO_3$).

7.93. В 1 л води може розчинитися не більш, ніж 0,0062 г кальцій карбонату. Обчисліть ДР ($CaCO_3$).

7.94. Кальцій гідроксид та кальцій селеніт мають однакові значення добутку розчинності. Чи однакова розчинність сполук? Якщо ні, то яка із сполук більш розчинна?

7.95. У 300 мл насиченого розчину плюмбум йодиду міститься 40,5 мг іонів Pb^{2+}. Чому дорівнює ДР (PbI_2)?

7.96. Виходячи із значення ДР ($PbSO_4$), визначте концентрацію цієї солі в молях на літр та в грамах на літр у насиченому розчині.

---

* Тут і далі за відсутності спеціальних вказівок розчинність та добуток розчинності відповідають температурі 25 °С. Необхідні для розв'язування задач значення ДР наведено у дод. 3.

7.97. Скільки грамів Аргентуму міститься в 1 л насиченого розчину аргентум ортофосфату?

7.98. Визначте розчинність солі $K_2[PtCl_6]$ в грамах на літр.

7.99. Розчинність солі $MgNH_4PO_4$ становить 0,86 мг у 100 г води. Визначте добуток розчинності сполуки.

7.100. Скільки потрібно літрів води для розчинення 1 мг купрум (II) сульфіду?

7.101. В насиченому розчині якої сполуки — KBF_4 чи K_3AlF_6 — міститься більше іонів калію? Відповідь дайте на підставі розрахунків.

7.102. Визначте pH насиченого розчину кальцій гідроксиду.

7.103. Обчисліть pH, вище якого починається осадження кальцій гідроксиду із 0,01 *M* розчину $CaCl_2$.

7.104. Концентрація іонів Ca^{2+} у зразку твердої води становить $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Визначте максимальну концентрацію іонів Флуору, яка може бути досягнута у такій воді.

7.105. Який реактив — натрій сульфат чи натрій сульфід — чутливіший для виявлення іонів Pb^{2+} і чому?

7.106. Осад якої солі утвориться першим при доливанні розчину плюмбум нітрату до розчину суміші натрій йодиду та натрій сульфату, якщо молярні концентрації солей однакові? Чи можна дати відповідь, не проводячи розрахунків?

7.107. Розчин містить іони Ag^+ та Ba^{2+} в однакових молярних концентраціях. Яка сіль почне випадати в осад першою при добавлянні до цього розчину (по краплях) розчину калій хромату?

7.108. Стронцій сульфат масою 1 г повільно промили 1 л води. Якою може бути максимальна втрата солі при цьому? Як можна зменшити втрати важкорозчинної солі під час промивання? Відповідь мотивуйте, розв'язавши складену Вами відповідну задачу.

7.109. Обчисліть розчинність аргентум хромату, г/л: а) у воді; б) в 0,01 *M* розчині $AgNO_3$; в) в 0,01 *M* розчині K_2CrO_4.

7.110. Чи утвориться осад кальцій сульфату, якщо змішати: а) однакові об'єми 0,2 *M* розчину $CaCl_2$ та 0,2 *M* розчину Na_2SO_4; б) однакові об'єми розчинів $CaCl_2$ та Na_2SO_4 з молярними концентраціями еквівалентів солей 0,02 моль/л; в) 100 мл 0,01 *M* розчину $CaCl_2$ та 400 мл 0,001 *M* розчину Na_2SO_4?

7.111. У пробірці при кімнатній температурі змішали 1 мл розчину плюмбум нітрату з молярною концентрацією еквівалентів солі 0,2 моль/л та 2 мл 0,01 *M* розчину NaCl. Чи утвориться осад?

7.112. Визначте концентрацію натрій хлориду в розчині, вище якої осад аргентум броміду починає перетворюватися на осад аргентум хлориду.

7.113. Децимолярний розчин сірководню, що містить деяку кількість перхлоратної кислоти, має pH = 2. Яка максимальна концентрація іонів Pb^{2+} та Hg^{2+} може бути в такому розчині?

7.114. За допомогою розрахунків визначте, чи можна осадити надлишком сірководню катіони Fe^{2+} з розчину, в якому вони містяться в концентрації 0,01 моль/л при pH = 2. Розчинність H_2S у воді при 25 °C дорівнює 0,1 моль/л.

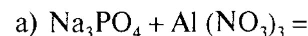
7.115. До розчину, що містить хлориди стронцію та барію у концентраціях 0,01 моль/л, поступово доливають концентрований розчин натрій сульфату. Яка сполука випадатиме в осад першою? Яка частка відповідних двозарядних катіонів залишиться у розчині на початку осадження другої сполуки? Зміною об'єму при доливанні осаджувача знехтуйте.

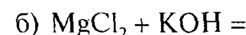
7.116. Чи впливає pH розчину на осадження $Zn(OH)_2$, $BaSO_4$, $BaCO_3$, $PbCl_2$, NH_4MgPO_4? Відповідь обгрунтуйте.

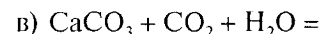
7.117. Чи можна за допомогою однієї реакції, використавши водні розчини, перетворити $PbSO_4$ на PbS, Ag_2CrO_4 на AgCl, $PbCO_3$ на $PbCl_2$, CuS на $Cu(OH)_2$? Відповіді обгрунтуйте.

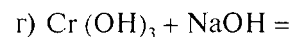
7.118. Назвіть фактори, що зумовлюють можливість перебігу реакцій обміну між електролітами. Відповідь аргументуйте, навівши приклади.

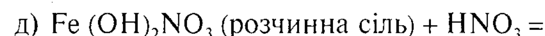
7.119. Складіть рівняння реакцій у молекулярній та іонно-молекулярній формах:


а) $Na_3PO_4 + Al(NO_3)_3 =$

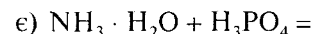

б) $MgCl_2 + KOH =$


в) $CaCO_3 + CO_2 + H_2O =$


г) $Cr(OH)_3 + NaOH =$


д) $Fe(OH)_2NO_3$ (розчинна сіль) + $HNO_3 =$

е) $PbCrO_4 + KOH$ (надлишок) =


є) $NH_3 \cdot H_2O + H_3PO_4 =$

ж) $Al_2(SO_4)_3$ (надлишок) + $NaOH =$

(утворюється розчинна сполука алюмінію).

7.120. Складіть молекулярні рівняння реакцій, що відповідають таким іонно-молекулярним рівнянням:

а) $SiO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2SiO_3$;

б) $Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$;

в) $CrOH^{2+} + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + H_2O$;

г) $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$.

7.121. Складіть молекулярні та іонно-молекулярні рівняння реакцій у розчині між: а) кальцій гідрогенкарбонатом і соляною кислотою; б) барій гідрогенкарбонатом і сірчаною кислотою; в) дигідроксоалюміній нітратом (розчинна сіль) і азотною кислотою; г) гідроксокупрум нітратом (розчинна сіль) і натрій гідроксидом; д) калій дигідрогенортофосфатом та натрій ортофосфатом.

7.122. Розчин калій гідроксиду доливають до берилій гідроксиду, ферум (II) гідроксиду, а також до розчинів літій хлориду, нікель сульфату, натрій гідрогенкарбонату. В яких випадках відбуватимуться реакції? Напишіть відповідні молекулярні та іонно-молекулярні рівняння.

7.123. Складіть рівняння реакцій у молекулярній та іонно-молекулярній формах:

а) $Al_2(OH)_4SO_4$ (осад) + HNO_3 (надлишок) =

б) $Na_3Cr(OH)_6 + H_2CO_3$ =

в) $KHSO_4 + NaOH$ =

г) $AlCl_3 + Al(OH)_3$ = (розчинення осаду) .

7.124. Один із студентів продуктами реакції водного розчину цинк гідроксохлориду з азотною кислотою назвав цинк хлорид, цинк нітрат і воду, а інший — цинк нітрат, соляну кислоту і воду. Як оціните такі відповіді? Яка Ваша інтерпретація взаємодії цих реагентів?

7.125. Доведіть теоретично можливість реакції між дигідрогенфосфатом та гідрогенкарбонатом натрію у водному розчині за звичайних умов (обгрунтуйте використання суміші цих солей як «сухих дріжджів» для розпушування тіста). Напишіть відповідне рівняння реакції в молекулярній та іонно-молекулярній формах.

7.126. Напишіть рівняння реакцій, які можливі:

а) $Na_3PO_4 + CH_3COOH$ =

б) $Na_2HPO_4 + CH_3COOH$ =

в) $NaH_2PO_4 + CH_3COOH$ =

7.127. Наскільки вірним є твердження, що будь-яка кислота здатна реагувати з будь-якою основою? Відповідь аргументуйте.

7.128. Які із солей зазнають гідролізу: алюміній сульфат, калій сульфід, плюмбум нітрат, натрій йодид, амоній хлорид, літій перхлорат. Складіть відповідні рівняння реакцій у молекулярній та іонно-молекулярній формах, врахувавши що всі продукти цих реакцій — розчинні у воді сполуки.

7.129. Складіть молекулярні та іонно-молекулярні рівняння реакцій:

а) $Na_3PO_4 + H_2O$ =

б) $NH_4NO_3 + H_2O$ =

в) $CuSO_4 + H_2O$ = (осад не утворюється)

г) $(NH_4)_2CO_3 + H_2O$ = (газ не виділяється) .

7.130. Чому в іонно-молекулярних рівняннях реакцій у водних розчинах солей цинку, алюмінію, феруму записують катіони Zn^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, хоча ці солі зазнають гідролізу і в розчині утворюються гідроксокатіони?

7.131. Вкажіть розчини перерахованих нижче сполук, що мають $pH < 7$; $pH > 7$; $pH \approx 7$: $FeCl_3$, $NaNO_2$, $(NH_4)_2SO_4$, KNO_3, $(CH_3COO)_2Zn$, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$. Відповідь обгрунтуйте.

7.132. Чи можна вважати, що нейтральне середовище розчину солі свідчить про відсутність її гідролізу? Відповідь обгрунтуйте.

7.133. Як переконатися, не проводячи розрахунків та вимірювань, що гідроліз таких солей, як натрій карбонат, цинк хлорид, калій сульфіт, плюмбум нітрат, відбувається практично лише за першою стадією?

7.134. Яку реакцію середовища (слабкокислу, слабколужну, близьку до нейтральної) повинні мати розчини таких солей амонію: NH_4CN, CH_3COONH_4, NH_4NO_2, $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_3PO_4$? Відповідь аргументуйте.

7.135. Складіть рівняння реакцій гідролізу (у молекулярній та іонно-молекулярній формах) таких солей: $NaHS$, $NaAl(SO_4)_2$, $Al(OH)SO_4$, Na_2HPO_4. Осади в другому і третьому випадках не утворюються.

7.136. Розташуйте перераховані нижче солі в порядку посилення їх гідролізу: $HCOOK$, KCN, KNO_2, $KClO$.

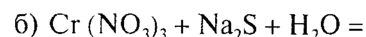
7.137. Чи можуть розчини солей, утворених сильними основами та сильними кислотами, мати: а) кислу реакцію; б) лужну реакцію? При позитивній відповіді наведіть приклад і дайте необхідні пояснення.

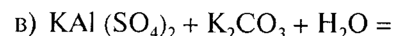
7.138. У розчинах яких солей гідроліз відбувається сильніше і чому: $FeCl_2$ чи $FeCl_3$; $Cr(NO_3)_3$ чи $KCr(OH)_4$; $NaCN$ чи NH_4CN; K_2CO_3 чи $KHCO_3$; $AlCl_3$ чи $AlOHCl_2$; $BeSO_4$ чи $MgSO_4$; $NaCr(OH)_4$ чи Na_2CrO_4; $CuCl_2$ чи $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$?

7.139. Відомо, що гідроліз іонів Bi^{3+} відбувається сильніше, ніж іонів Al^{3+}. Однак Bi_2S_3 з водою не реагує тоді, як Al_2S_3 розкладається водою повністю. Яка можлива причина такої невідповідності?

7.140. Складіть рівняння реакцій між двома солями, що супроводжуються неповним (реакція «а») чи повним (реакції «б» та «в») гідролізом одного з продуктів іонного обміну:

а) $CuSO_4 + Na_2CO_3 + H_2O =$


б) $Cr(NO_3)_3 + Na_2S + H_2O =$


в) $KAl(SO_4)_2 + K_2CO_3 + H_2O =$

7.141. Чому при дії амоній хлориду на розчин натрій силікату виділяється газ та утворюється осад? Відповідь аргументуйте та напишіть рівняння реакції.

7.142. При розбавлянні водою підкисленого розчину бісмут (III) нітрату утворюється осад оксосолі. Напишіть рівняння реакції.

7.143. Внаслідок взаємодії плюмбум ацетату з натрій карбонатом у водному розчині осаджується осно́вна сіль, що містить однакову кількість гідроксид- та карбонат-іонів. Складіть рівняння реакції.

7.144. Чому для добування чистого цинк карбонату з водного розчину на розчинену сіль цинку діють не карбонатом лужного елемента, а його гідрогенкарбонатом чи амоній карбонатом? Утворення якої домішки можливе при осадженні $ZnCO_3$? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

7.145. Запропонуйте механізм гідролізу катіонів металічних елементів з урахуванням того, що вони містяться в розчині у гідратованому стані, а одними із продуктів гідролізу є іони гідроксонію.

7.146. Як і чому змінюється здатність аквакатіонів до відщеплення протонів у парах $Fe(H_2O)_6^{2+}$ — $Fe(H_2O)_6^{3+}$; $Mg(H_2O)_6^{2+}$ — $Ca(H_2O)_6^{2+}$? Наведіть факти на користь Вашої відповіді.

7.147. Чи можна добути безводні солі тривалентних елементів, що є похідними летких кислот, нагріванням їх кристалогідратів? Які перетворення при цьому відбуваються? Запропонуйте кілька варіантів схем термічного розкладання $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ та $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

7.148. У який бік зміщена рівновага реакції гідролізу солі слабкої основи і сильної кислоти; солі сильної основи і слабкої кислоти? Відповідь обгрунтуйте.

7.149. Які фактори сприяють посиленню гідролізу солі і чому?

7.150. Необхідно приготувати розчини $BiCl_3$ та $SnCl_2$ — сполук, що легко гідролізують з утворенням поганорозчинних осно́вних солей. Як виконати це завдання?

7.151. Які з наведених нижче іонів не можуть перебувати у значних кількостях у нейтральному (кислому, лужному) середовищі: Ba^{2+}, HSO_4^-, CO_3^{2-}, Li^+, H_3O^+, NH_4^+, PO_4^{3-}, $Zn(OH)_4^{2-}$, Al^{3+}, $FeOH^{2+}$, Cl^-? Дайте аргументовану відповідь.

7.152. Виведіть математичне рівняння, що зв'язує константу гідролізу, ступінь гідролізу та молярну концентрацію солі сильної основи і слабкої кислоти типу M^+A^-.

7.153. Обчисліть ступінь гідролізу калій ортофосфату в 0,1 *М* розчині, якщо pH = 12,7.

7.154. Виразіть константи гідролізу купрум (II) хлориду і натрій сульфіту через іонний добуток води та константи дисоціації відповідних кислот і основ.

7.155. Обчисліть константу гідролізу натрій ацетату та ступінь гідролізу солі в 0,1 *М* розчині.

7.156. Визначте ступінь гідролізу плюмбум нітрату в розчині з молярною концентрацією еквівалентів солі 0,05 моль/л та константу гідролізу [$K_1(Pb(OH)_2) = 1 \cdot 10^{-4}$; $K_2(Pb(OH)_2) = 2 \cdot 10^{-7}$].

7.157. Обчисліть ступінь гідролізу калій ціаніду та pH для 0,1 та 0,001 *М* розчинів солі та порівняйте результати.

7.158. Обчисліть, у скільки разів збільшиться ступінь гідролізу натрій ацетату при підвищенні температури розчину від 25 до 60 °С. Іонний добуток води та константа дисоціації оцтової кислоти при 60 °С відповідно дорівнюють $9{,}55 \cdot 10^{-14}$ та $1{,}54 \cdot 10^{-5}$.

7.159. Чому дорівнює pH розчину, в 50 мл якого міститься 0,214 г амоній хлориду?

7.160. Водневий показник (pH) 0,1 *М* розчину натрієвої солі одноосно́вної органічної кислоти дорівнює 10. Обчисліть константу дисоціації кислоти.

7.161. Визначте ступінь гідролізу амоній ацетату в сантимолярному розчині солі.

7.162. Ортофосфатна кислота за силою вважається середньою, а оцтова — слабкою. Проте натрій ортофосфат гідролізує сильніше за натрій ацетат. Як це пояснити?

7.163. Виконайте розрахунки та поясніть, чому розчин натрій дигідрогенфосфату у воді має слабкокислу реакцію, натрій гідрогенфосфату — слабколужну, а натрій ортофосфату — сильнолужну.

7.164. За допомогою математичних перетворень покажіть, що pH розчину кислої солі, утвореної сильною основою, практично не залежить від концентрації.

7.165. Складіть схему самоіонізації чистої сірчаної кислоти з урахуванням сольватації катіона, що утворюється.

7.166. Поясніть з точки зору концепції сольвосистем, кислотою чи основою є у рідкому фтороводні: а) натрій фторид; б) бор фторид? Відповідь обгрунтуйте.

7.167. Рідкий бром трифторид дисоціює з утворенням двохелементних катіона та аніона. Калій фторид у цьому розчиннику має осно́вні властивості, а станум (IV) фторид — кислотні. Напишіть схеми відповідних рівноваг та дайте пояснення.

7.168. Напишіть рівняння реакції в рідкому аміаку між відповідними сполуками цинку та калію, що аналогічна реакції між гідроксидами цих елементів у водному розчині.

7.169. Напишіть рівняння реакцій у рідкому аміаку за участю кальцій аміду $Ca(NH_2)_2$, що свідчать про амфотерні властивості сполуки в цьому розчиннику.

7.170. Складіть рівняння реакцій сольволізу BCl_3, NOCl та SO_2Cl_2 у рідкому аміаку.

7.171. Напишіть рівняння реакції між $[N(CH_3)_4]_2SO_3$ та $SOCl_2$ у рідкому сульфур (IV) оксиді, яка згідно з концепцією сольвосистем класифікується як реакція нейтралізації.

7.172. Враховуючи самоіонізацію $N_2O_4 \rightleftarrows NO^+ + NO_3^-$ і співставивши цей процес із самоіонізацією води, напишіть рівняння реакції магнію з рідким динітроген тетраоксидом, що подібна до реакції цього металу з водою.

7.173. На відміну від чистих азотної та сірчаної кислот їх суміш має помітну електропровідність. Поясніть це, взявши до уваги, що при електролізі суміші на катоді виділяються нітрогеновмісні сполуки.

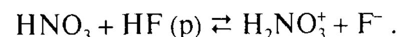
7.174. Наведіть приклади кислот та основ згідно з протолітичною концепцією Бренстеда — Лоурі, що є: а) нейтральними молекулами; б) катіонами; в) аніонами.

7.175. Згідно з теорією Арреніуса і протолітичною концепцією вода є амфотерною сполукою. Наведіть хімічні рівняння, які б підтверджували здатність молекул води виявляти кислотні та осно́вні властивості відповідно до названих теоретичних уявлень.

7.176. Вода у рідкому фтороводні, а азотна кислота в безводній сірчаній кислоті мають осно́вні властивості. Запишіть рівняння відповідних хімічних рівноваг.

7.177. Кислотою чи основою є вода в реакціях з аміаком, ціановоднем, натрій карбонатом, цинк хлоридом? Відповідь обгрунтуйте, напишіть відповідні іонно-молекулярні рівняння.

7.178. Назвіть спряжені пари кислота — основа для рівноваги:



$$HNO_3 + HF\ (р) \rightleftarrows H_2NO_3^+ + F^-.$$

7.179. Наведіть по два приклади пар спряжених кислоти та основи, якщо: а) кислота є нейтральною частинкою, а основа — зарядженою частинкою; б) кислота є іоном, а основа — молекулою.

7.180. Як відомо, ціановодень є дуже слабкою кислотою. Назвіть частинку, що є спряженою основою до цієї кислоти. Сильною чи слабкою основою вона має бути?

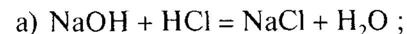
7.181. Аміак є кращим донором електронної пари, ніж вода. В якому з цих розчинників ціановоднева кислота буде сильнішою і чому?

7.182. Кислоти, які є сильними у водному розчині, виявляються слабкими у чистій оцтовій кислоті. Як це пояснити?

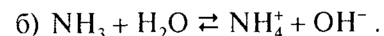
7.183. Дайте пояснення, чому натрій нітрат у водному розчині не гідролізує, а у чистій оцтовій кислоті зазнає сольволізу. Складіть іонно-молекулярне рівняння відповідної реакції.

7.184. Етиловий спирт можна титрувати в рідкому фтороводні перхлоратною кислотою. Дайте інтерпретацію відповідної хімічної реакції з позицій протолітичної концепції.

7.185. Охарактеризуйте, виходячи з теорії Арреніуса, концепцій Бренстеда — Лоурі та Льюїса, кислотно-осно́вні функції речовин та часточок, що беруть участь у таких перетвореннях:

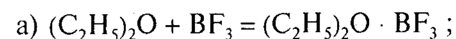


а) $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$;

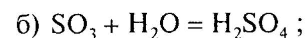


б) $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$.

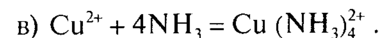
7.186. Визначте кислоту та основу Льюїса у кожному з таких перетворень:



а) $(C_2H_5)_2O + BF_3 = (C_2H_5)_2O \cdot BF_3$;



б) $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$;

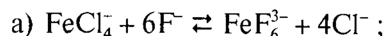


в) $Cu^{2+} + 4NH_3 = Cu\,(NH_3)_4^{2+}$.

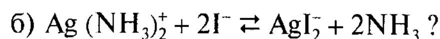
7.187. Яка з двох молекул повинна бути більш слабкішою основою Льюїса — NF_3 чи NH_3, та сильнішою кислотою Льюїса — BF_3 чи BBr_3? Дайте необхідні роз'яснення.

7.188. Алюміній фторид в рідкому фтороводні не розчиняється, але якщо до фтороводню добавити натрій фторид, то сполука алюмінію розчиняється. При пропусканні крізь добутий розчин газуватого бор трифториду відбувається осадження AlF_3. Поясніть наведені спостереження, складіть рівняння відповідних реакцій.

7.189. В який бік, згідно з концепцією ЖМКО, зміщені рівноваги реакцій:



а) $FeCl_4^- + 6F^- \rightleftarrows FeF_6^{3-} + 4Cl^-$;



б) $Ag(NH_3)_2^+ + 2I^- \rightleftarrows AgI_2^- + 2NH_3$?

Відповідь обгрунтуйте.

7.190. Які атоми в тіоціанат-іоні NCS^- мають донорні властивості? Який з них має координуватися згідно з концепцією ЖМКО до катіона: а) Fe^{3+}; б) Hg^{2+}; в) Ag^+; г) Zn^{2+}?

7.191. Чи існує взаємозв'язок між належністю часточок до жорстких (м'яких) кислот (основ) та їх здатністю до окиснення (відновлення)? При позитивній відповіді дайте необхідні пояснення та наведіть приклади.

Глава 8

ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ. ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ. ЕЛЕКТРОЛІЗ. КОРОЗІЯ

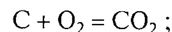
8.1. Окисно-відновні процеси

Окисно-відновними називаються реакції, які супроводжуються зміною ступеня окиснення атомів елементів, що входять до складу реагуючих речовин.

Елемент, атоми якого віддають електрони, називається *відновником*. Під час реакції він окиснюється. Елемент, атоми якого приймають електрони, називається *окисником*. Під час реакції він відновлюється.

Окисно-відновні реакції поділяють на три типи:

1) міжмолекулярні:



$$C + O_2 = CO_2 ;$$

2) внутрішньомолекулярні:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2 ;$$

3) реакції диспропорціонування (самоокиснення-самовідновлення):

$$Cl_2 + KOH = KCl + KClO + H_2O .$$

При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій потрібно чітко розуміти, які речовини можуть бути окисниками, а які — відновниками, як змінюватимуться ступені окиснення атомів елементів, що входять до складу реагуючих речовин.

Коротко розглянемо найважливіші окисники та відновники. Окисниками можуть бути:

1) елементарні речовини, атоми яких легко приєднують електрони, тобто типові неметали — F_2, Cl_2, Br_2, I_2, O_2, O_3;

2) позитивно заряджені іони металів з високими ступенями окиснення — Sn^{4+}, Fe^{3+}, Ce^{4+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} тощо, а також іони Гідрогену H^+). Залежно від умов перебігу реакції ці іони можуть відновлюватися як до іонів з більш низьким ступенем окиснення, так і до вільного стану;

3) кисневмісні сполуки, що містять атоми металів або неметалів з високими ступенями окиснення: HNO_3, H_2SO_4, H_2SeO_4, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $KClO_3$, $HClO_4$, $HBrO_4$ тощо.

Як відновники можуть бути:

1) елементарні речовини, атоми яких здатні легко віддавати електрони: метали, водень, вуглець та ін.;

2) негативно заряджені атоми неметалів: H_2S, H_2Se, H_2Te, HI, HBr та їх солі, а також AsH_3, PH_3, NH_3, NaH, CaH_2 та ін.;

3) деякі іони металів з низькими ступенями окиснення: Sn^{2+}, Fe^{2+}, Hg_2^{2+}, Cr^{2+} та ін.

Якщо елемент, який входить до складу хімічної сполуки або простої речовини, має проміжний ступінь окиснення, то він може і приєднувати, і віддавати електрони. У першому випадку речовина є окисником, у другому — відновником, наприклад: I_2; S; H_2O_2; HNO_2; H_2SO_3 та солі цих кислот; H_2S_2 та дисульфіди металів; MnO_2 та ін.

Здебільшого складання рівнянь окисно-відновних реакцій процес досить складний, особливо розставляння коефіцієнтів для реакцій. Тому при складанні таких рівнянь рекомендується дотримуватися певної послідовності:

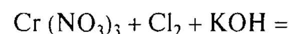
1) скласти схему реакції та визначити елементи, які змінюють ступені окиснення;

2) записати рівняння електронного балансу;

3) підставити у схему рівняння коефіцієнти, які знайдено за рівнянням електронного балансу;

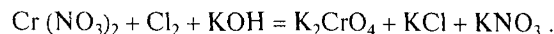
4) повністю розставити коефіцієнти у рівнянні реакції.

■ **Приклад 1.** Напишіть рівняння реакції



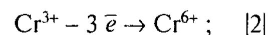
$$Cr(NO_3)_3 + Cl_2 + KOH =$$

Розв'язання. 1. Оскільки хлор у вигляді простої речовини (Cl_2) є сильним окисником, він легко приєднує електрони і перетворюється на хлорид-іони (Cl^-). Іони хрому (Cr^{3+}) у лужному середовищі можуть окиснюватися до хромат-іонів (CrO_4^{2-}). Отже, схему реакції можна записати так:

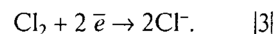


$$Cr(NO_3)_2 + Cl_2 + KOH = K_2CrO_4 + KCl + KNO_3 .$$

Записуємо рівняння електронного балансу:

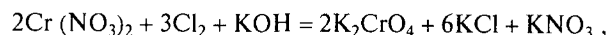


$$Cr^{3+} - 3\bar{e} \rightarrow Cr^{6+}; \quad |2|$$



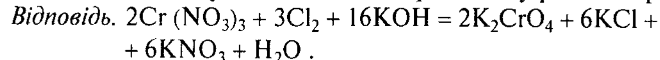
$$Cl_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2Cl^-. \quad |3|$$

Підставляємо коефіцієнти, які знайдені за рівнянням електронного балансу, до рівняння:



$$2Cr(NO_3)_2 + 3Cl_2 + KOH = 2K_2CrO_4 + 6KCl + KNO_3 ,$$

після чого повністю розставляємо коефіцієнти у рівнянні реакції.

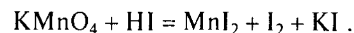


Відповідь. $2Cr(NO_3)_3 + 3Cl_2 + 16KOH = 2K_2CrO_4 + 6KCl +$
$+ 6KNO_3 + H_2O$.

■ **Приклад 2.** Складіть рівняння реакції

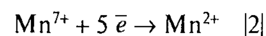
$$KMnO_4 + HI =$$

Розв'язання. У калій перманганаті іони Mn^{7+} є сильним окисником. У кислому середовищі іони Mn^{7+} легко відновлюються до іонів Mn^{2+}. Йодид-іони (I^-) є відновником, які окиснюються до елементарного йоду (I_2). Складаємо схему реакції:

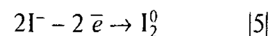


$$KMnO_4 + HI = MnI_2 + I_2 + KI .$$

Потім складаємо рівняння електронного балансу:

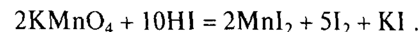


$$Mn^{7+} + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} \quad |2|$$



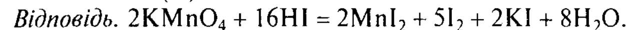
$$2I^- - 2\bar{e} \rightarrow I_2^0 \quad |5|$$

Коефіцієнти, знайдені за рівнянням електронного балансу, підставляємо до рівняння реакції:



$$2KMnO_4 + 10HI = 2MnI_2 + 5I_2 + KI .$$

Розставляємо коефіцієнти в рівнянні реакції, враховуючи, що HI витрачається не лише на окиснення, а й на утворення солей — калій та манган (II) йодидів.

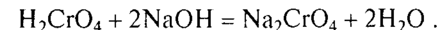


Відповідь. $2KMnO_4 + 16HI = 2MnI_2 + 5I_2 + 2KI + 8H_2O$.

В окисно-відновних реакціях, як і в кислотно-лужних реакціях, можна використовувати поняття еквівалент. Еквівалент речовини, яка бере участь в окисно-відновному процесі, визначається діленням молекулярної маси даної речовини на кількість електронів, які віддає (або приєднує) одна молекула речовини.

■ **Приклад 3.** Визначте молярну масу еквівалент речовини $Fe_2(SO_4)_2$ як окисника, якщо в результаті реакції утворюється $FeSO_4$.
Розв'язання. Оскільки під час відновлення іон Fe^{3+} приєднує один електрон і перетворюється на іон Fe^{2+}, а в молекулі $Fe_2(SO_4)_3$ є два іони Fe^{3+}, то молярна маса еквівалента речовини $Fe_2(SO_4)_3$ дорівнює молекулярній масі, поділеній на два, тобто 400/2 = 200 г.
Відповідь. Молярна маса еквівалента речовини $Fe_2(SO_4)_3$ дорівнює 200 г.

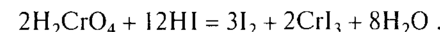
■ **Приклад 4.** Чи буде однаковим молярна маса еквівалента речовини хромової кислоти H_2CrO_4 при взаємодії її з NaOH та HI?
Розв'язання. При взаємодії H_2CrO_4 з NaOH відбувається така реакція:



$$H_2CrO_4 + 2NaOH = Na_2CrO_4 + 2H_2O .$$

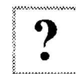
Оскільки хромова кислота двохосновна, молярна маса еквівалента речовини її у цій реакції дорівнює половині молекулярної маси, тобто 118/2 = 59 г.

При взаємодії хромової кислоти з йодистоводневою кислотою відбувається окисно-відновна реакція



$$2H_2CrO_4 + 12HI = 3I_2 + 2CrI_3 + 8H_2O .$$

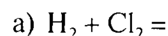
Кожна молекула H_2CrO_4 в цій реакції приєднує три електрони і молярна маса еквівалента речовини її дорівнює молекулярній масі, поділеній на три, тобто 118/3 = 39,33 г.
Відповідь. При взаємодії H_2CrO_4 з NaOH та HI молярні маси еквівалентів речовини хромової кислоти різні.



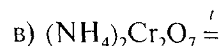
Запитання, задачі і вправи

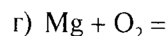
8.1. Які хімічні реакції називаються окисно-відновними? Який процес називається окисненням, а який — відновленням? Наведіть приклади.

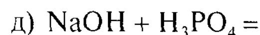
8.2. Які з наведених нижче реакцій є окисно-відновними:

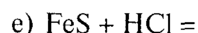

а) $H_2 + Cl_2 =$

б) $CaCO_3 \overset{t}{=}$


в) $(NH_4)_2Cr_2O_7 \overset{t}{=}$

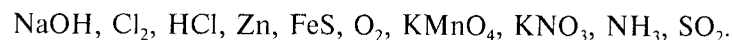

г) $Mg + O_2 =$


д) $NaOH + H_3PO_4 =$

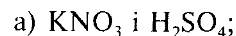

е) $FeS + HCl =$

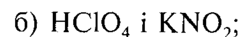
8.3. Сформулюйте основні правила написання окисно-відновних рівнянь. Напишіть кілька рівнянь та поясніть принципи розставляння у них коефіцієнтів.

8.4. Використовуючи наведений нижче список речовин, напишіть усі можливі окисно-відновні рівняння:

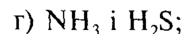

$NaOH$, Cl_2, HCl, Zn, FeS, O_2, $KMnO_4$, KNO_3, NH_3, SO_2.

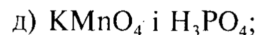
8.5. Виходячи із ступеня окиснення атомів елементів, оцініть можливість перебігу окисно-відновних реакцій:

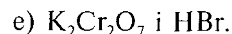

а) KNO_3 і H_2SO_4;


б) $HClO_4$ і KNO_2;

в) H_2S і HCl;

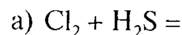

г) NH_3 і H_2S;


д) $KMnO_4$ і H_3PO_4;

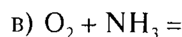

е) $K_2Cr_2O_7$ і HBr.

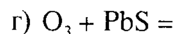
8.6. Які речовини в хімічних реакціях є окисниками? Наведіть приклади.

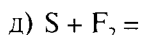
8.7. Напишіть рівняння хімічних реакцій, в яких окисниками є прості речовини:

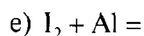

а) $Cl_2 + H_2S =$

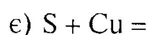
б) $Br_2 + H_2SO_3 + H_2O =$

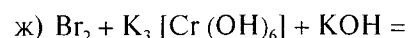

в) $O_2 + NH_3 =$


г) $O_3 + PbS =$

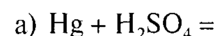

д) $S + F_2 =$

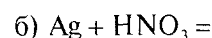

е) $I_2 + Al =$

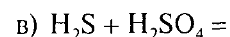

є) $S + Cu =$


ж) $Br_2 + K_3[Cr(OH)_6] + KOH =$

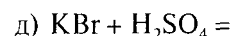
8.8. Напишіть рівняння хімічних реакцій, в яких окисниками є сульфатна або нітратна концентровані кислоти:


а) $Hg + H_2SO_4 =$

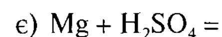

б) $Ag + HNO_3 =$

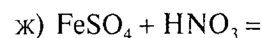

в) $H_2S + H_2SO_4 =$

г) $P + HNO_3 =$

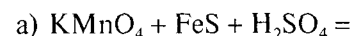

д) $KBr + H_2SO_4 =$

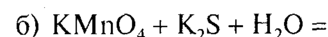
е) $Au + HNO_3 + HCl =$


є) $Mg + H_2SO_4 =$

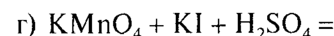

ж) $FeSO_4 + HNO_3 =$

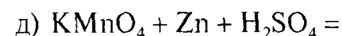
8.9. Напишіть рівняння хімічних реакцій, в яких окисником є перманганат калію:


а) $KMnO_4 + FeS + H_2SO_4 =$


б) $KMnO_4 + K_2S + H_2O =$

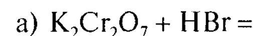
в) $KMnO_4 + HCl =$


г) $KMnO_4 + KI + H_2SO_4 =$

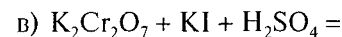

д) $KMnO_4 + Zn + H_2SO_4 =$

е) $KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 =$

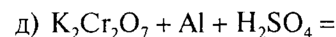
8.10. Напишіть рівняння хімічних реакцій, в яких окисником є дихромат калію:

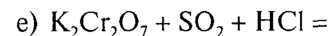

а) $K_2Cr_2O_7 + HBr =$

б) $K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 =$


в) $K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 =$

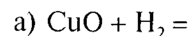
г) $K_2Cr_2O_7 + K_2S + H_2SO_4 =$

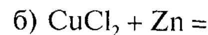

д) $K_2Cr_2O_7 + Al + H_2SO_4 =$


е) $K_2Cr_2O_7 + SO_2 + HCl =$

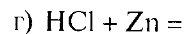
8.11. Які речовини в хімічних реакціях є відновниками? Наведіть приклади хімічних реакцій за участю цих речовин.

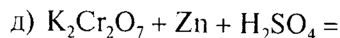
8.12. Напишіть рівняння хімічних реакцій, в яких відновниками є прості речовини:

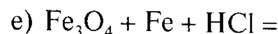

а) $CuO + H_2 =$


б) $CuCl_2 + Zn =$

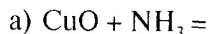
в) $HgCl_2 + Hg =$

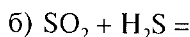

г) $HCl + Zn =$


д) $K_2Cr_2O_7 + Zn + H_2SO_4 =$

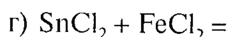

е) $Fe_3O_4 + Fe + HCl =$

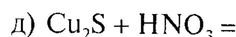
8.13. Напишіть рівняння хімічних реакцій, в яких відновниками є складні речовини:

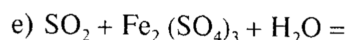

а) $CuO + NH_3 =$


б) $SO_2 + H_2S =$

в) $KIO_3 + KI + H_2SO_4 =$

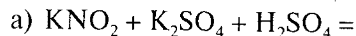

г) $SnCl_2 + FeCl_2 =$

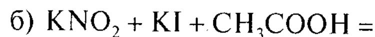

д) $Cu_2S + HNO_3 =$


е) $SO_2 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O =$

8.14. Поясніть, які сполуки мають окисно-відновну подвійність. Наведіть приклади.

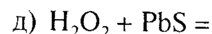
8.15. Напишіть рівняння хімічних реакцій, в яких одна й та сама речовина є окисником і відновником:

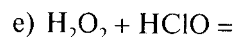

а) $KNO_2 + K_2SO_4 + H_2SO_4 =$

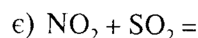

б) $KNO_2 + KI + CH_3COOH =$

в) $MnO_2 + HI =$

г) $MnO_2 + KNO_3 + KOH =$


д) $H_2O_2 + PbS =$

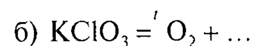

е) $H_2O_2 + HClO =$

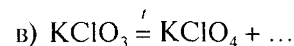

є) $NO_2 + SO_2 =$

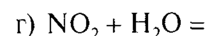
ж) $NO_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 =$

8.16. Напишіть рівняння окисно-відновних реакцій і вкажіть міжмолекулярні й внутрішньомолекулярні реакції та реакції диспропорціонування:

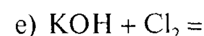
а) $KNO_3 \overset{t}{=}$


б) $KClO_3 \overset{t}{=} O_2 + \ldots$


в) $KClO_3 \overset{t}{=} KClO_4 + \ldots$


г) $NO_2 + H_2O =$

д) $KMnO_4 \overset{t}{=}$


е) $KOH + Cl_2 =$

є) $K_2SO_3 + O_2 =$

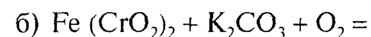
ж) $KOH + Si =$

з) $KOH + S =$

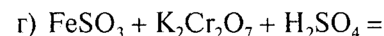
и) $NH_4NO_2 \overset{t}{=}$

8.17. Напишіть рівняння хімічних реакцій, в яких відновник містить два відновлюючих елементи:

а) $FeS_2 + O_2 =$


б) $Fe(CrO_2)_2 + K_2CO_3 + O_2 =$

в) $Cu_2S + HNO_3$ (розб.) =


г) $FeSO_3 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 =$

д) $FeS_2 + H_2SO_4$ (конц.) =

е) $Cu_2S + HNO_3$ (конц.) =

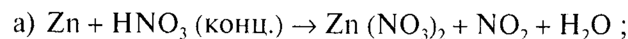
8.18. Як визначити молярну масу еквівалента речовини в окисно-відновних реакціях? Обчисліть молекулярні маси еквівалентів речовин HNO_3, $K_2Cr_2O_7$, $HClO_3$, H_2SO_3 та HI.

8.19. Відомо, що залежно від умов перебігу реакції $KMnO_4$ може відновлюватися до Mn^{2+}, MnO_2 або MnO_4^{2-}. Обчисліть молярні маси еквівалентів речовини $KMnO_4$ у кожному з цих випадків.

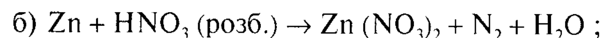
8.20. Чи збігаються молярні маси еквівалентів речовини сірчаної кислоти при взаємодії її з NaOH, H_2SO_3 та HI?

8.21. Концентрація розчину $KMnO_4$ при титруванні ним у кислому середовищі з утворенням іонів Mn^{2+} дорівнює 0,1 н. Якою буде нормальність цього розчину при використанні його в нейтральному середовищі з утворенням MnO_2?

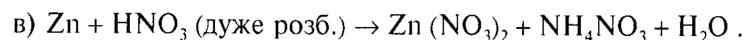
8.22. Визначте молярні маси еквівалентів речовини азотної кислоти при взаємодії її з цинком у таких реакціях:



а) $Zn + HNO_3$ (конц.) $\rightarrow Zn(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$;

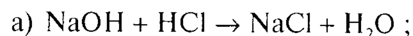


б) $Zn + HNO_3$ (розб.) $\rightarrow Zn(NO_3)_2 + N_2 + H_2O$;

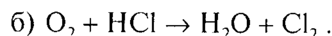


в) $Zn + HNO_3$ (дуже розб.) $\rightarrow Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + H_2O$.

8.23. Визначте молярні маси еквівалентів речовини HCl при взаємодії її з гідроксидом натрію та киснем у таких реакціях:



а) $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$;



б) $O_2 + HCl \rightarrow H_2O + Cl_2$.

8.24. Визначте нормальність 5%-го розчину K_2CrO_4 (ρ = = 1,04 г/см^3) та 10 %-го розчину $KClO_3$ (ρ = 1,09 г/см^3). Калій хромат відновлюється до іонів Cr^{3+}, а калій йодат — до вільного йоду.

8.25. До надлишку підкисленого розчину KI долили 120 мл 0,25 н. розчину KIO_3. Визначте масу виділеного йоду.

8.26. До підкисленого розчину KI долили 100 мл 0,15 н. розчину $K_2Cr_2O_7$. Визначте, скільки мілілітрів 0,2 н. розчину натрій тіосульфату треба прилити, щоб зв'язати весь йод, який виділився внаслідок реакції.

8.27. Яким об'ємом 0,5 н. розчину K_2CrO_4 можна замінити в реакції окиснення 10 г $KMnO_4$?

8.28. Визначте, яку кількість 0,1 н. розчину $KMnO_4$ треба прилити до 10 г 5%-го розчину H_2O_2 для його повного окиснення в кислому, нейтральному та сильнолужному середовищах.

8.29. Скільки літрів SO_2 (за нормальних умов) треба пропустити крізь 200 мл 0,12 н. розчину йоду для повного його відновлення?

8.30. Скільки мілілітрів 0,1 н. розчину $K_2Cr_2O_7$ можна відновити в сірчанокислому розчині за допомогою 2 л H_2S, взятого за нормальних умов?

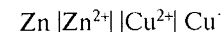
8.2. Електродні потенціали. Гальванічні елементи

Якщо просторово розділити процеси окиснення та відновлення, створивши умови для переходу електронів від відновника до окисника по зовнішньому ланцюгу, можна отримати електричний струм. Такі прилади називають *гальванічними елементами*. Вони складаються з двох електро-

дів, занурених у розчин електролітів, які сполучаються через особливі пористі перегородки.

На межі поділу кожного металу з розчином електроліту виникає різниця потенціалів, яка називається *електродним потенціалом*. Для визначення стандартного електродного потенціалу металу збирають гальванічний елемент, в якому одним електродом є досліджуваний метал, занурений у розчин його солі з активністю катіона 1 *M*, а іншим — нормальний водневий електрод. Значення стандартних електродних потенціалів наведено в додатку.

Для визначення стандартної електрорушійної сили гальванічного елемента потрібно від значення стандартного електродного потенціалу, який має більшу алгебраїчну величину, відняти значення потенціалу, який має меншу алгебраїчну величину. Наприклад, для мідно-цинкового гальванічного елемента



$$Zn\,|Zn^{2+}|\,|Cu^{2+}|\,Cu$$

стандартне значення е.р.с. дорівнює $E^0 = 0{,}34 - (-0{,}76) = 1{,}1$ В.

Е.р.с. електродного потенціалу металу залежить від температури та концентрації речовини в розчині. Цю залежність можна записати у вигляді рівняння Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF}\ln a,$$

де φ^0 — стандартний електродний потенціал; R — універсальна газова стала (8,34 Дж/(моль · К)); T — абсолютна температура; n — кількість електронів, які беруть участь в електродному процесі; F — число Фарадея (96 500 Кл); a — активність іонів (для розбавлених розчинів — концентрація).

При T = 298 К (25 °С), після заміни натурального логарифма десятковим, одержимо

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0{,}059}{n}\lg a\,.$$

Е.р.с. хімічного гальванічного елемента дорівнює різниці електродних потенціалів металів, тобто

$$E = \varphi_A^0 - \varphi_B^0 + \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{a_A}{a_B}\,.$$

Так, для наведеного вище мідно-цинкового хімічного елемента одержимо:

$$E = 0{,}34 - (-0{,}76) + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} = 1{,}1 - \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}\,.$$

■ **Приклад 5.** Обчисліть електродний потенціал цинку в 0,01 *М* розчині $ZnSO_4$.

Розв'язання.

$$E = -0,76 + (0,059/2)\lg 0,01 = -0,76 + (0,059/2)(-2) =$$

$$= -0,76 - 0,06 = -0,82 \text{ В}.$$

Відповідь. Електродний потенціал цинку дорівнює — 0,82 В.

■ **Приклад 6.** Обчисліть е.р.с. мідно-нікелевого гальванічного елемента, якщо концентрація купрум (II) нітрату дорівнює 0,1 *М*, а нікель (II) нітрату — 0,01 *М*.

Розв'язання.

$$E = 0,34 -(-0,23) + 0,059/2 \lg (0,1/0,01) =$$

$$= 0,34 + 0,23 + 0,059/2 \lg 10 = 0,57 + 0,03 = 0,60 \text{ В}.$$

Відповідь. Е.р.с. мідно-нікелевого гальванічного елемента дорівнює 0,60 В.

■ **Приклад 7.** Обчисліть потенціал срібного електрода в насиченому розчині AgCl (ДР = $1,8 \cdot 10^{-10}$).

Розв'язання.

$$\varphi = \varphi^0 + 0,89 \lg a ;$$

$$a_{Ag^+} = [Ag^+] ;$$

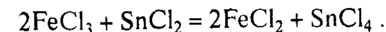
$$\varphi = 0,80 + 0,059 \lg (1,34 \cdot 10^{-5}) =$$

$$= 0,80 + 0,059 (-4,873) = 0,80 - 0,29 = 0,51 \text{ В}.$$

Відповідь. Потенціал срібного електрода дорівнює 0,51 В.

Перебіг окисно-відновних реакцій здійснюється в напрямі, при якому зменшується енергія Гіббса. Отже, порівнюючи електрорушійні потенціали, можна визначити напрям довільного перебігу окисно-відновних реакцій. Для цього треба, щоб різниця потенціалів двох спряжених окисно-відновних процесів мала додатне значення. Якщо різниця стандартних електродних потенціалів систем, які взаємодіють, велика, то напрям реакції однозначний. Якщо ця різниця незначна, то напрям окисно-відновної реакції істотно залежить від концентрації реагуючих речовин. При участі в окисно-відновному процесі іонів водню потенціал системи залежить також від їх концентрації в певному ступені.

■ **Приклад 8.** Визначте можливість перебігу окисно-відновної реакції



$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4 .$$

Розв'язання.

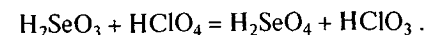
$$Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+} ; \quad \varphi_1^0 = 0,77 \text{ В};$$

$$Sn^{4+} + 2\bar{e} = Sn^{2+} ; \quad \varphi_2^0 = 0,15 \text{ В}.$$

$$0,77 - 0,15 = 0,62 \text{ В}.$$

Відповідь. Оскільки різниця електродних потенціалів велика, то реакція відбудеться.

■ **Приклад 9.** Визначте можливість перебігу окисно-відновної реакції



$$H_2SeO_3 + HClO_4 = H_2SeO_4 + HClO_3 .$$

Розв'язання.

$$SeO_4^{2-} + 2\bar{e} + 2H^+ = SeO_3^{2-} + H_2O ; \quad \varphi_1^0 = 1,15 \text{ В};$$

$$ClO_4^- + 2\bar{e} + 2H^+ = ClO_3^- + H_2O ; \quad \varphi_2^0 = 1,19 \text{ В};$$

а) за стандартних умов рівновага реакції зміщується вправо, тому що перхлоратний аніон сильніший окисник:

$$\Delta E = \varphi_2^0 - \varphi_1^0 = 0,04 \text{ В};$$

б) нехай концентрація $HClO_4$ та H_2SeO_3 буде 0,1 *М*, а $HClO_3$ та H_2SeO_4 — 1 *М*, тоді

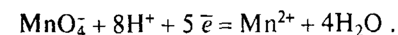
$$\varphi_1 = 1,15 + 0,03 \lg (1/0,1) = 1,15 + 0,03 = 1,18 \text{ В};$$

$$\varphi_2 = 1,19 + 0,03 \lg (0,1/1) = 1,19 - 0,03 = 1,16 \text{ В}.$$

У даному випадку *E* змінить знак: 1,16 – 1,18 = – 0,02 В, тобто реакція змінить напрям на протилежний. Отже, в цьому концентраційному інтервалі SeO_4^{2-} є сильніший окисник, ніж ClO_4^-.

Відповідь. Напрям реакції залежить від концентрації реагуючих речовин.

■ **Приклад 10.** Обчисліть електродний потенціал системи при pH = 0,1:



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O .$$

Розв'язання

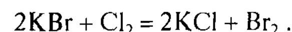
$$\varphi = 1{,}52 + 0{,}059/5 \lg (1 \cdot 10^{-8}) = 1{,}52 + 0{,}059/5 (-8) = 1{,}43 \text{ В}.$$

Відповідь. Електродний потенціал дорівнює 1,43 В.

Якщо окисно-відновні потенціали спряжених реакцій стають рівними, настає стан рівноваги. Оскільки ΔG зв'язана з константою стану рівноваги, можна записати таку рівність:

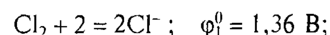
$$\lg K = \frac{n(\varphi^0_{\text{ок}} - \varphi^0_{\text{відн}})}{0{,}059}.$$

■ **Приклад 11.** Визначте константу рівноваги реакції за стандартних умов

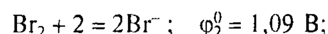


$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2.$$

Розв'язання.



$$Cl_2 + 2 = 2Cl^- ; \quad \varphi^0_1 = 1{,}36 \text{ В};$$



$$Br_2 + 2 = 2Br^- ; \quad \varphi^0_2 = 1{,}09 \text{ В};$$

$$\lg K = \frac{2 \cdot (1{,}36 - 1{,}09)}{0{,}059} = \frac{0{,}54}{0{,}059} = 9{,}15;$$

Відповідь. Константа рівноваги дорівнює $1{,}41 \cdot 10^9$.

■ **Приклад 12.** Чи можливо повністю витіснити срібло з водного розчину його солі мідними стружками?

Розв'язання.

$$\lg K = \frac{2 \cdot (0{,}80 - 0{,}34)}{0{,}059} = \frac{2 \cdot 0{,}46}{0{,}059} = 15{,}59;$$

$$K = 3{,}9 \cdot 10^{15}.$$

Оскільки константа рівноваги має велике значення, процес взаємодії міді з розчином солі Аргентуму відбувається практично до кінця.

Відповідь. Мідними стружками можна повністю витіснити срібло із водного розчину його солі.

? *Запитання, задачі і вправи*

8.31. Які джерела струму називаються хімічними? Хто перший винайшов хімічне джерело струму?

8.32. Складіть схеми двох гальванічних елементів, в одному з яких мідь буде анодом, а в іншому — катодом. Напишіть рівняння хімічних реакцій, які відбуваються під час роботи цих елементів. Визначте стандартні значення е.р.с.

8.33. Як визначити напрям руху електронів у зовнішньому та іонів у внутрішньому ланцюгах гальванічного елемента? Який електрод є окисником та анодом, який — відновником та катодом?

8.34. Виконайте умови задачі (8.32) для цинкового електрода.

8.35. Які метали, що не розчиняються у воді, можуть розчинятися у водних розчинах лугів?

8.36. Чому метали, які знаходяться в ряду напруг зліва від Гідрогену, у воді не розчиняються?

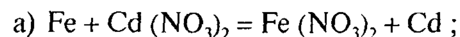
8.37. Які фактори впливають на положення металу в ряду напруг: величина спорідненості до електрона в атома; величина іонізаційного потенціалу атома; енергія кристалічної гратки металу; ентальпія гідратації іонів металів; концентрація іонів металів у розчині?

8.38. Чому Літій у ряду напруг розміщений перед Калієм та Натрієм?

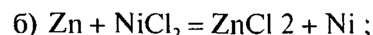
8.39. На скільки зміниться потенціал цинкового електрода, якщо розчин солі цинку, в який він занурений, розбавити в 10 разів?

8.40. Як зміниться е.р.с. гальванічного елемента $Pb|Pb^{2+}||Ag^+|Ag$, якщо до розчину солі плюмбуму добавити сірководень?

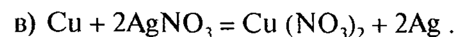
8.41. *Складіть схеми окисно-відновних ланцюгів для проведення таких реакцій електрохімічним способом:*



а) $Fe + Cd(NO_3)_2 = Fe(NO_3)_2 + Cd$;



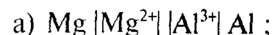
б) $Zn + NiCl_2 = ZnCl\,2 + Ni$;



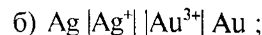
в) $Cu + 2AgNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2Ag$.

8.42. Чи можна за аналогією з рядом напруг металів скласти ряд напруг для неметалів?

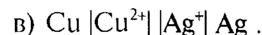
8.43. Знайдіть е.р.с. елементів та знаки електродів, утворених нормальними електродами:



а) $Mg|Mg^{2+}||Al^{3+}|Al$;



б) $Ag|Ag^+||Au^{3+}|Au$;



в) $Cu|Cu^{2+}||Ag^+|Ag$.

8.44. Визначте потенціали металів, які контактують із розчинами їхніх солей:

а) $Fe \mid FeSO_4$; $[FeSO_4] = 0{,}01$ моль/л;

б) $Pb \mid Pb(NO_3)_2$; $[Pb(NO_3)_2] = 0{,}05$ моль/л;

в) $Zn \mid Pb(NO_3)_2$; $[Zn(NO_3)_2] = 0{,}001$ моль/л.

8.45. Визначте потенціал водневого електрода в розбавлених розчинах хлорної кислоти: а) 0,01 *М*; б) 0,005 *М*.

8.46. Визначте потенціал водневого електрода в лужному середовищі, якщо концентрація KOH дорівнює, моль/л: а) 0,001; б) 0,01.

8.47. Чому дорівнює потенціал водневого електрода при pH = 10?

8.48. Визначте е.р.с. елемента, який складається з водневих електродів, що знаходяться в розчинах $HClO_4$ та KOH, концентрація яких дорівнює 0,01 моль/л.

8.49. Визначте потенціал водневого електрода в 0,1 *М* розчині оцтової кислоти.

8.50. Е.р.с. гальванічного елемента, який складається з двох водневих електродів, дорівнює 0,272 В. Визначте pH розчину, в який занурено один з електродів, якщо інший занурено в 0,001 *М* розчин хлорної кислоти? Який з електродів є катодом?

8.51. При якій концентрації іонів Cu^{2+} (моль/л) потенціал мідного катода дорівнюватиме стандартному потенціалу водневого електрода?

8.52. Визначте потенціал срібного електрода, який знаходиться в насиченому розчині AgI.

8.53. Визначте потенціал свинцевого електрода в насиченому розчині $PbBr_2$, якщо до нього добавлено розчин KBr з концентрацією 1 моль/л.

8.54. Як треба змінити концентрацію розчинів солей на електроді-окиснику та на електроді-відновнику, щоб збільшити е.р.с. елемента?

8.55. Визначте е.р.с. елемента, який складається з мідного та свинцевого електродів, занурених в 1 *М* розчини солей цих металів. Що відбудеться, якщо обидва розчини розбавити в 100 разів?

8.56. При якій концентрації солей Cr^{3+} е.р.с. хромового електрода дорівнюватиме е.р.с. стандартного цинкового електрода?

8.57. Визначте заряди електродів та е.р.с. елемента:

$Mg \mid Mg^{2+}$ (1 моль/л) $\mid\mid Mg^{2+} \mid Mg$ (0,001 моль/л).

8.58. Визначте е.р.с. елемента $Mg \mid Mg^{2+} \mid\mid Zn^{2+} \mid Zn$ при таких концентраціях солей, моль/л: а) $[Mg^{2+}] = 1$; $[Zn^{2+}] = 0{,}1$; б) $[Mg^{2+}] = 0{,}1$; $[Zn^{2+}] = 1$.

8.59. Визначте, чи можна зміною концентрації іонів Fe^{2+} та Cd^{2+} в розчинах змінити напрям струму в гальванічному елементі (–) $Fe \mid Fe^{2+} \mid\mid Cd^{2+} \mid Cd$ (+) на зворотний.

8.60. Які значення е.р.с. і напрям струму в елементі $Sn \mid Sn^{2+} \mid\mid Pb^{2+} \mid Pb$ при таких концентраціях солей, моль/л: а) $[Sn^{2+}] = 1{,}0$; $[Pb^{2+}] = 1{,}0$; б) $[Sn^{2+}] = 1{,}0$; $[Pb^{2+}] = 0{,}1$; в) $[Sn^{2+}] = 0{,}1$; $[Pb^{2+}] = 0{,}001$?

8.61. Якої концентрації треба приготувати розчин солі плюмбуму (моль/л), щоб е.р.с. гальванічного елемента (–) $Pb \mid Pb^{2+} \mid\mid H^{+} \mid H_2$ (+) дорівнювала нулю? Чи можна створити таку концентрацію солі в розчині?

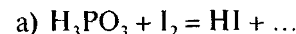
8.62. Визначте е.р.с. срібно-цинкового гальванічного елемента, якщо електроди, які його утворюють, занурені в розчини відповідних солей з концентраціями 0,01 моль/л.

8.63. Визначте уявний ступінь дисоціації $ZnCl_2$ в 0,05 *М* розчині, якщо електродний потенціал цинку в цьому розчині дорівнює –0,80 В.

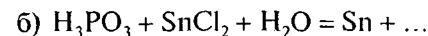
8.64. Визначте ДР(AgCl) за значенням електродного потенціалу срібла в насиченому розчині AgCl, який дорівнює 0,51 В.

8.65. Визначте розчинність Ag_2CrO_4 (моль/л), якщо значення електродного потенціалу срібла в насиченому розчині цієї солі дорівнює 0,59 В.

8.66. Чи може самодовільно відбуватися перебіг таких реакцій:

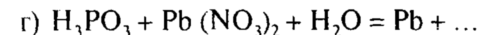


а) $H_3PO_3 + I_2 = HI + \ldots$



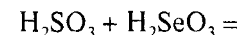
б) $H_3PO_3 + SnCl_2 + H_2O = Sn + \ldots$

в) $H_3PO_3 + AgNO_3 + H_2O = Ag + \ldots$



г) $H_3PO_3 + Pb(NO_3)_2 + H_2O = Pb + \ldots$

8.67. Використовуючи таблиці значень стандартних окисно-відновних потенціалів, визначте окисник та відновник у реакції



$$H_2SO_3 + H_2SeO_3 =$$

8.68. Чи можливе перетворення похідних станум (IV) на станум (II) за допомогою таких відновників: а) KI; б) H_2S; в) Cr^{2+}; г) $CeCl_3$?

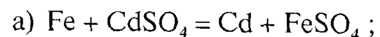
8.69. Чи можна приготувати розчин, який містить H_2SeO_3 та HI; H_2SO_3 та HI ?

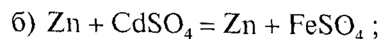
8.70. Яка речовина в розчині є сильнішим окисником: NaClO чи HClO; $NaNO_3$ чи HNO_3? Відповідь обгрунтуйте, використовуючи таблиці значень стандартних окисно-відновних потенціалів.

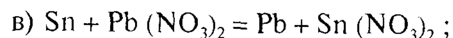
8.71. Порівняйте стійкість у водному розчині $CoSO_4$ і $Co_2(SO_4)_3$ та $Co(OH)_2$ і $Co(OH)_3$.

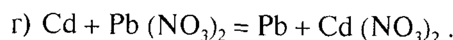
8.72. Визначте, в якому середовищі (кислому або лужному) цинк та алюміній є сильнішими відновниками.

8.73. Чи можливий зворотний перебіг таких реакцій:


а) $Fe + CdSO_4 = Cd + FeSO_4$;


б) $Zn + CdSO_4 = Zn + FeSO_4$;


в) $Sn + Pb\,(NO_3)_2 = Pb + Sn\,(NO_3)_2$;


г) $Cd + Pb\,(NO_3)_2 = Pb + Cd\,(NO_3)_2$.

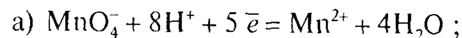
8.74. Як залежить значення окисно-відновного потенціалу системи від концентрації окисленої та відновленої форм?

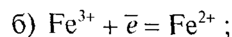
8.75. Як змінюється окисно-відновний потенціал системи $Cr^{2+} = Cr^{3+} + \bar{e}$ при сталій концентрації іонів $Cr^{3+} = 0{,}01$ моль/л та зміні концентрації іонів Cr^{2+}: а) Cr^{2+} — 0,1; б) 0,01; в) 0,001 моль/л?

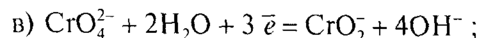
8.76. Поясніть, чому металічне срібло розчиняється у водному розчині калій ціаніду. Яка речовина є в даному випадку окисником?

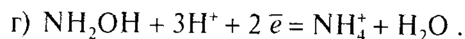
8.77. На прикладі системи $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\,\bar{e} = 2Cr^{3+} + 7H_2O$ покажіть залежність окисно-відновного потенціалу в розчині від значення pH (pH = 1; 2; 3). Концентрації іонів $Cr_2O_7^{2-}$ та Cr^{3+} дорівнюють 1 моль/л.

8.78. Як впливатиме зменшення pH розчину на значення окисно-відновного потенціалу системи:


а) $MnO_4^- + 8H^+ + 5\,\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O$;


б) $Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$;


в) $CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3\,\bar{e} = CrO_2^- + 4OH^-$;


г) $NH_2OH + 3H^+ + 2\,\bar{e} = NH_4^+ + H_2O$.

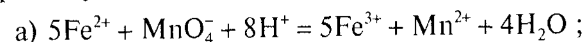
8.79. Чи може калій перманганат в кислому середовищі окиснити похідні хром (III) до хром (VI)?

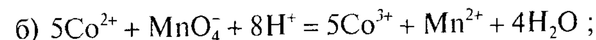
8.80. Чи можуть взаємодіяти між собою іони ClO_4^- і MnO_4^-; ClO_3^- і MnO_4^-; ClO_3^- і MnO_4^{2-}?

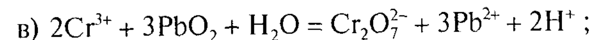
8.81. В якому вигляді тривалентний ферум є сильнішим окисником — у вигляді іонів Fe^{3+}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ або $Fe(OH)_3$? В усіх випадках ферум змінює ступінь окиснення від + 3 до + 2.

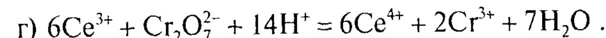
8.82. В якому вигляді двовалентний кобальт виявляє сильніші відновні властивості — у вигляді іонів Co^{2+}, $[Co(NH_3)_6]$ або $Co(OH)_2$? В усіх випадках кобальт змінює ступінь окиснення від +2 до +3.

8.83. Визначте напрям окисно-відновних реакцій за стандартних умов:

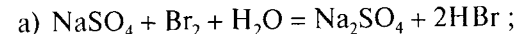

а) $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$;


б) $5Co^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Co^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$;

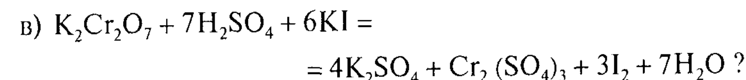

в) $2Cr^{3+} + 3PbO_2 + H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 3Pb^{2+} + 2H^+$;


г) $6Ce^{3+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 6Ce^{4+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$.

8.84. В який бік зміститься рівновага реакцій при збільшенні pH розчинів:


а) $NaSO_4 + Br_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HBr$;

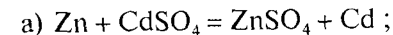
б) $3K_2MnO_4 + 2H_2O = MnO_2 + 2KMnO_4 + 4KOH$;

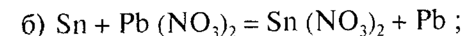

в) $K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 + 6KI =$

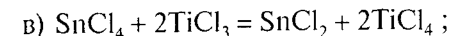
$= 4K_2SO_4 + Cr_2\,(SO_4)_3 + 3I_2 + 7H_2O$?

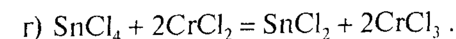
8.85. Визначте найбільш ймовірний продукт, який утворюється при взаємодії іонів Mn^{2+} з хлором у кислому середовищі за стандартних умов.

8.86. Обчисліть константи рівноваги в системах:


а) $Zn + CdSO_4 = ZnSO_4 + Cd$;


б) $Sn + Pb\,(NO_3)_2 = Sn\,(NO_3)_2 + Pb$;


в) $SnCl_4 + 2TiCl_3 = SnCl_2 + 2TiCl_4$;

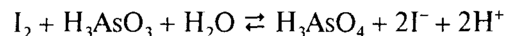

г) $SnCl_4 + 2CrCl_2 = SnCl_2 + 2CrCl_3$.

8.87. Визначте константи рівноваги та напрям зміщення рівноваги у системі

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2KCl + 2CrCl_3 + 3Cl_2 + 7H_2O$$

при pH = −0,3 та pH = −0,8.

8.88. Обчисліть константи рівноваги в системі



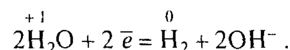
$$I_2 + H_3AsO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3AsO_4 + 2I^- + 2H^+$$

при pH = 1 та pH = 2.

8.3. Електроліз

Окисно-відновна реакція, яка відбувається на електродах при проходженні електричного струму через розчин чи розплав, називається *електролізом.*

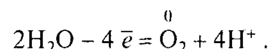
Катіони металів, які мають малу величину електродних потенціалів (від Li^+ до Al^{3+}), при електролізі водних розчинів на катоді не відновлюються. В цьому випадку відбувається відновлення водню води:



$$2\overset{+1}{H_2}O + 2\bar{e} = \overset{0}{H_2} + 2OH^- .$$

При електролізі водних розчинів, які містять катіони металів, що знаходяться в ряду напруги між алюмінієм та воднем, відбувається одночасне відновлення катіонів металів і водню води, а при електролізі водних розчинів, які містять катіони металів з додатними значеннями стандартних електродних потенціалів, відбувається їх виділення на катоді.

Характер реакцій, які відбуваються на аноді, також залежить від природи розчинених солей. Якщо в розчині містяться аніони Cl^-, Br^- та I^-, то на аноді виділяються галогени (відповідно молекулярні Cl_2, Br_2 або I_2). При електролізі водних розчинів, які містять аніони кисневмісних кислот, відбувається окиснення води:



$$2H_2O - 4\bar{e} = \overset{0}{O_2} + 4H^+ .$$

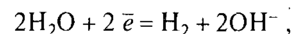
Маси речовин, які виділяються на електродах, можна визначити за *законом Фарадея*: маса речовин, які виділяються на електродах, прямо пропорційна кількості електрики, яка пройшла крізь розчин або розплав електроліту, та хімічним еквівалентам речовин.

$$m = \frac{EIt}{F},$$

де I — сила струму, А; E — еквівалентна маса речовини, г; t — тривалість електролізу, с; F — число Фарадея (96 500 Кл).

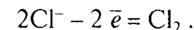
■ **Приклад 13.** Визначте продукти електролізу водного розчину NaCl.

Розв'язання. На катоді відбувається реакція



$$2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^- ,$$

а на аноді



$$2Cl^- - 2\bar{e} = Cl_2 .$$

Відповідь. Внаслідок електролізу на аноді виділяється хлор, а на катоді — водень і в розчині накопичується натрій гідроксид.

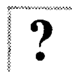
■ **Приклад 14.** Визначте кількість міді, яка виділяється на катоді, якщо сила струму, що проходить крізь розчин купрум (II) сульфату, дорівнює 5 А, а електроліз триває 1 год.

Розв'язання.

$$m = \frac{EIt}{F} = \frac{32 \cdot 5 \cdot 3600}{96\,500} = 5{,}97 \text{ г}.$$

Відповідь. На катоді виділиться 5,97 г міді.

При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій треба вибирати найбільш ймовірний варіант перетворень з урахуванням окисно-відновних потенціалів, кислотності середовища, умов перебігу реакції та деяких інших факторів. У деяких випадках допустиме введення у запропоновану ліву частину рівняння або виключення із неї молекул води.



Запитання, задачі і вправи

8.89. Напишіть, які процеси відбуваються при електролізі розплавів та розчинів NaCl, KOH, $CuCl_2$ і K_2SO_4. Для електролізу використовують платинові електроди.

8.90. Складіть схеми електролізу з платиновими електродами водних розчинів HCl, H_2SO_4, $NiCl_2$, $Cu(NO_3)_2$.

8.91. Складіть схеми електролізу водного розчину купрум (II) сульфату: а) з платиновими електродами; б) з мідними електродами.

8.92. У розчині знаходиться суміш нікель, аргентум (I), купрум (II) та плюмбум (II) нітратів однакової концентрації. В якій послідовності будуть виділятися ці метали при електролізі?

8.93. Який процес називають анодним розчиненням металу і за яких умов він можливий? Наведіть приклади.

7 1-238

8.94. Цинк, Нікель, Ферум та деякі інші металічні елементи в ряду напруг стоять до Гідрогену. Поясніть, чому можливе їх електролітичне виділення з водних розчинів солей цих металів.

8.95. Складіть схеми процесів, які відбуваються при електролізі водного розчину калій нітрату: а) з платиновими електродами; б) з мідними електродами.

8.96. Напишіть рівняння реакцій, які відбуваються при електролізі концентрованого розчину HNO_3.

8.97. Напишіть рівняння реакцій, які відбуваються при електролізі водного розчину калій перманганату.

8.98. Струм силою 20 А проходить через електролізер, в якому міститься 10 л 4,5 %-го розчину NaOH (ρ = 1,05 г/см^3). Через скільки годин концентрація натрій гідроксиду в розчині досягне 10 %?

8.99. Скільки годин треба проводити електроліз розчину натрій хлориду при пропусканні крізь нього струму силою 10 А, щоб у розчині утворився 1 кг натрій гідроксиду?

8.100. Після електролізу концентрація розчину натрій сульфату дорівнює 10 %, а маса — 120 г. Визначте вихідну концентрацію розчину, якщо електроліз тривав 24 год, сила струму — 10 А.

8.101. Крізь 1 л 6 %-го розчину калій гідроксиду (ρ = 1,05 г/см^3) пропускають електричний струм. Внаслідок електролізу концентрація розчину збільшилася на 2 %. Які речовини і в якій кількості виділилися з розчину?

8.102. Скільки срібла виділиться на катоді при пропусканні крізь розчин аргентум (I) нітрату струму силою 8 А протягом 45 хв?

8.103. Визначте молярну масу еквівалента речовини цинку, якщо при пропусканні крізь розчин $ZnCl_2$ струму силою 4 А протягом 24 хв 30 с на катоді виділилося 2 г цинку.

8.104. Які речовини утворюються при електролізі водного розчину магній хлориду?

8.105. При електролізі розчину купрум (II) сульфату з мідними електродами маса катода збільшилася на 10 г. Яку кількість електричного струму пропустили крізь розчин?

8.106. При електролізі розчину хлориду двовалентного металу на аноді виділилося 1120 мл газу (за нормальних умов), а на катоді — 3,2 г металу. Який це метал?

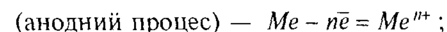
8.107. Після проходження струму силою 6 А протягом 25 хв крізь розчин аргентум (I) нітрату на катоді виділилося 9,6 г срібла. Визначте вихід срібла (у відсотках від теоретичного).

8.4. Корозія металів

Корозією металів називається процес руйнування металів при їхній взаємодії із зовнішнім середовищем. Існує два типи корозії — хімічна та електрохімічна.

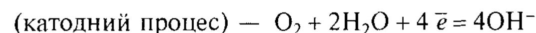
Хімічна, або газова, *корозія* — це, переважно, процес взаємодії металів із сухими газами за умови, що на поверхні металу відсутня волога і не виникають електродні процеси на межі поділу фаз. Здебільшого це взаємодія з такими активними газами, як кисень, сірководень, сульфур (IV) оксид, галогени тощо.

Електрохімічна корозія відбувається на поверхні металів та сплавів внаслідок електродних процесів. Вона виникає при наявності контакту металів з електролітами. Найхарактерніший випадок — це корозія у водному середовищі. Здебільшого роль електроліту виконує звичайна природна вода, яка містить різні домішки. При цьому на поверхні металу відбуваються такі процеси: окиснення металів



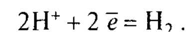
(анодний процес) — $Me - n\bar{e} = Me^{n+}$;

відновлення окисника, наприклад, кисню або іонів Гідрогену



(катодний процес) — $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} = 4OH^-$

або

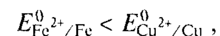


$$2H^+ + 2\bar{e} = H_2.$$

Електрохімічна корозія значно посилюється при наявності контактування двох металів. При такому контактуванні металів першим розчиняється той метал, який розташований ближче до початку ряду стандартних електродних потенціалів, тобто той, який має вище негативне (або менше позитивне) значення електродного потенціалу.

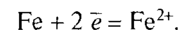
■ **Приклад 15.** Опишіть процес електрохімічної корозії, яка відбувається у місці контактування заліза та міді при дії природної води.

Розв'язання і відповідь. Враховуючи те, що



$$E^0_{Fe^{2+}/Fe} < E^0_{Cu^{2+}/Cu},$$

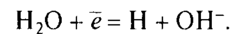
стає зрозуміло, що залізо розчиняється:



$$Fe + 2\bar{e} = Fe^{2+}.$$

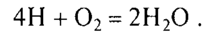
Друга реакція при відсутності іонів Купруму в розчині не відбувається і в металі утворюється надлишок електронів. Внаслідок

цього на поверхні металу здійснюється процес відновлення іонів Гідрогену води:



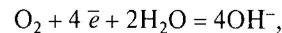
$$H_2O + \bar{e} = H + OH^-.$$

При наявності кисню водень взаємодіє з ним:



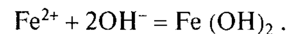
$$4H + O_2 = 2H_2O\ .$$

Ці два процеси можна об'єднати:



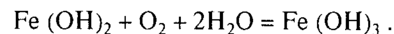
$$O_2 + 4\,\bar{e} + 2H_2O = 4OH^-,$$

тобто відбувається так звана киснева деполяризація катода. Здебільшого вона відбувається у нейтральному середовищі. Іони Fe^{2+} реагують з іонами OH^- і випадають в осад:



$$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe\,(OH)_2\ .$$

Ферум (II) гідроксид далі окиснюється киснем повітря:



$$Fe\,(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = Fe\,(OH)_3\ .$$

Для захисту металів від корозії існує багато методів: 1) покриття різними матеріалами (бітумами, фарбами, іншими металами тощо); 2) обробка різними способами для утворення стійких плівок — оксидних (оксидування), фосфатних (фосфатування) тощо; 3) введення в рідке середовище уповільнювачів (інгібіторів) реакції; 4) електрохімічний захист.

Запитання, задачі і вправи

8.108. Який процес називається корозією? Які є типи корозії?

8.109. Який тип корозії і чому руйнує значну кількість металу у народному господарстві?

8.110. Який процес називається кисневою деполяризацією катода і коли він відбувається?

8.111. Чи з однаковою швидкістю кородуватимуть технічний та особливо чистий метали? Поясніть відмінність у швидкостях корозії.

8.112. Які метали є анодами та катодами у сплавах при електрохімічній корозії?

8.113. Чому залізо досить швидко кородує на повітрі, а більш активний метал алюміній кородує значно повільніше?

8.114. Чому консервні банки покривають шаром олова, а відра — шаром цинку?

8.115. Як відбуваються корозійні процеси на поверхні залізного виробу при руйнуванні захисного покриття з цинку та олова?

8.116. Поясніть, чому менш активний метал — залізо захищають від корозії більш активним металом — цинком? Чи можна використати для цієї мети інші активні метали?

8.117. Які покриття називаються анодними, а які — катодними?

8.118. Чи з однаковою швидкістю відбуваються процеси корозії заліза у річковій та морській воді?

8.119. Чому залізо дуже повільно кородує в розчинах, які мають сильно лужне середовище?

8.120. Назвіть способи захисту від корозії металів.

8.121. Поясніть суть протекторного захисту металу, який часто використовують у техніці.

8.122. Що таке катодний захист і де його використовують?

II

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ. ХІМІЯ *s*- ТА *p*-ЕЛЕМЕНТІВ

Глава 9

ГІДРОГЕН. *p*-ЕЛЕМЕНТИ VII ГРУПИ

Запитання, задачі і вправи

9.1. Гідроген

9.1. Поясніть, чому Д.І.Менделєєв розміщував Гідроген у першій та в сьомій групах періодичної системи?

9.2. Порівняйте властивості Гідрогену, лужних елементів та галогенів, доведіть унікальність властивостей Гідрогену. Покажіть зв'язок властивостей Гідрогену з його електронною будовою.

9.3. Поясніть, що таке *орто*- та *пара*-водень?

9.4. Чи однаковий вміст Гідрогену на Землі та у Всесвіті?

9.5. Які є ізотопи Гідрогену? Чи всі ізотопи Гідрогену можна добути з природних джерел? Що таке дейтерій та тритій?

9.6. Що таке «тритієва» вода і де вона утворюється?

9.7. Де застосовують водень?

9.8. Де застосовують дейтерій та тритій?

9.9. Чи однаково відбувається перебіг реакцій за участю протію, дейтерію та тритію? В чому їх основна відмінність?

9.10. Чи однакові хімічні та фізичні властивості похідних протію і дейтерію?

9.11. Назвіть основні способи добування водню в промислових умовах та в лабораторії. Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.

9.12. В яких металах добре розчиняється водень? Де використовують цю його властивість?

9.13. Які ступені окиснення характерні для Гідрогену в його сполуках? Чи може Гідроген бути двовалентний? Наведіть приклади.

9.14. Наведіть класифікацію бінарних водневих сполук. Які типи хімічного зв'язку утворює Гідроген у цих сполуках?

9.15. З якими простими речовинами взаємодіє водень? Напишіть рівняння хімічних реакцій та наведіть умови, за яких відбуваються ці взаємодії.

9.16. З якими складними речовинами взаємодіє водень? Оксиди яких металів можна відновлювати за його допомогою?

9.17. Як добувають атомарний водень і які його властивості? Чому він значно активніший за молекулярний водень?

9.18. Чи може молекулярний водень у хімічних реакціях бути окисником? Якщо так, то наведіть приклади.

9.19. Що таке «гримуча суміш» і чому вона небезпечна?

9.20. Чи є іони H^- та H^+?

9.21. У гідридах яких металів існує іонний тип зв'язку? Чи можна одержати розплави або розчини цих гідридів?

9.22. Які типи гідридів утворюють перехідні метали? Які є теорії будови цих гідридів?

9.23. Які інтерметаліди здатні поглинати великі кількості водню?

9.24. Які метали утворюють полімерні гідриди?

9.25. Наведіть приклади гідридних координаційних сполук.

9.26. Які властивості матиме водень, якщо він знаходиться під тиском 98 ГПа?

9.27. Чи можна осушувати водень, пропускаючи його крізь концентровану сірчану кислоту, і чому?

9.28. За яким механізмом відбувається взаємодія водню з киснем?

9.29. Сформулюйте основні принципи, які свідчать про перспективність використання водню як палива для реактивних двигунів.

9.30. Чи перспективне використання автомобільних двигунів, які працюють на водні?

9.2. Галогени

9.31. Назвіть природні мінерали, які містять галогени? Як добувають галогени у вільному стані? Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.

9.32. Чому фтор добувають електролізом KHF_2, а не рідкого фтороводню?

9.33. Які хімічні методи можна використовувати для добування фтору у вільному стані. Напишіть рівняння хімічних реакцій.

9.34. Опишіть закономірності зміни фізичних властивостей галогеноводнів.

9.35. Яку електронну конфігурацію мають атоми галогенів? Які ступені окиснення та валентності вони можуть мати у сполуках? Поясніть, чому в цьому відношенні Флуор значно відрізняється від інших галогенів.

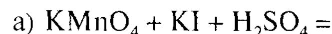
9.36. Охарактеризуйте вторинну періодичність зміни хімічних властивостей у галогенів. В чому її суть?

9.37. Чому для атомів галогенів більше характерні непарні ступені окиснення?

9.38. Наведіть класифікацію бінарних сполук галогенів.

9.39. Що таке клатратні сполуки галогенів? Наведіть приклади цих сполук для хлору та брому.

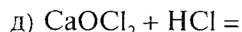
9.40. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

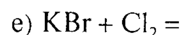

а) $KMnO_4 + KI + H_2SO_4 =$

б) $MnO_2 + KBr + H_2SO_4 =$

в) $KClO_3 + HCl$ (конц.) =

г) $K_2Cr_2O_7 + HCl$ (конц.) =


д) $CaOCl_2 + HCl =$


е) $KBr + Cl_2 =$

9.41. Як і чому змінюється окиснювальна здатність галогенів у ряду F — At? Чи можуть галогени у вільному стані бути відновниками в хімічних реакціях?

9.42. Як пояснити те, що самим активним з неметалів є Флуор, але найбільшу спорідненість до електрона має Хлор?

9.43. Як з точки зору методів МО та ВЗ пояснити низькі значення енергій зв'язків у молекулах галогенів (й особливо в молекулі F_2)?

9.44. З якими простими та складними речовинами можуть взаємодіяти галогени? Напишіть рівняння хімічних реакцій.

9.45. Поясніть, чому металічний алюміній енергійніше реагує з бромом, ніж з хлором.

9.46. Визначте тепловий ефект реакції взаємодії фтору з силіцій (IV) оксидом.

9.47. В яких розчинниках можна розчинити хлор, бром та йод? Чому розчин йоду в спирті має бурий колір, а в тетрахлорвуглеці — фіалковий?

9.48. Поясніть, чому галогени добре екстрагуються з водних розчинів органічними розчинниками.

9.49. Чому золото розчиняється в хлорній воді? Напишіть рівняння відповідної хімічної реакції.

9.50. Охарактеризуйте міжгалогенні сполуки і напишіть їх формули. Яку форму мають молекули цих сполук?

9.51. Охарактеризуйте способи добування галогеноводневих кислот. Складіть рівняння хімічних реакцій, які є основою їх добування. Чи добувають фтороводневу кислоту безпосередньою взаємодією фтору та водню і чому?

9.52. З якого матеріалу виготовляють апаратуру для добування фтороводневої кислоти і чому?

9.53. Поясніть, чому з усіх галогеноводнів фтороводень має найвищу температуру кипіння, незважаючи на його найменшу молекулярну масу.

9.54. Чому полімерні молекули $(HF)_n$ мають зигзагоподібну будову? Чи можна таку будову пояснити лише дипольною взаємодією?

9.55. Як змінюється здатність утворювати водневі зв'язки у ряду HF — HI?

9.56. Як змінюються значення дипольних моментів галогеноводнів від HF до HI? Чи збігається зміна сили галогеноводневих кислот з напрямом зміни дипольних моментів?

9.57. Як і чому змінюється сила галогеноводневих кислот від HF до HI?

9.58. Чому фтороводневу кислоту не можна зберігати в скляному посуді?

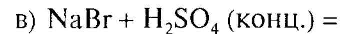
9.59. Як і чому змінюється відновна здатність у ряду HF — HI? Наведіть приклади, які ілюструють ці зміни.

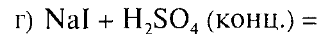
9.60. Концентрована хлороводнева кислота має відновні властивості. Чи характерні відновні властивості для розчину натрій хлориду і чому?

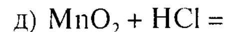
9.61. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

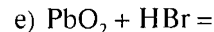
а) $NaF + H_2SO_4$ (конц.) =

б) $NaCl + H_2SO_4$ (конц.) =


в) $NaBr + H_2SO_4$ (конц.) =


г) $NaI + H_2SO_4$ (конц.) =


д) $MnO_2 + HCl =$


е) $PbO_2 + HBr =$

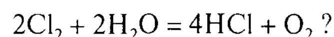
9.62. Чому при добуванні бромоводню та йодоводню у лабораторії на KBr та KI діють ортофосфатною кислотою, а не концентрованою сірчаною кислотою?

9.63. Чому йодоводнева кислота при зберіганні на повітрі темніє?

9.64. Чому при зберіганні йодоводневої кислоти до неї додають невелику кількість червоного фосфору?

9.65. Колбу повністю заповнили сухим йодоводнем (за нормальних умов). Потім горло посудини занурили у воду, яка заповнила його повністю, розчинивши йодоводень. Які масова частка та молярна концентрація добутого розчину?

9.66. Чи можна добути хлороводень за такою реакцією:

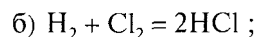


$$2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + O_2\ ?$$

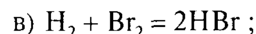
Наведіть термодинамічний розрахунок цього процесу.

9.67. Використовуючи термодинамічні дані, дайте оцінку зворотності наведених нижче реакцій за стандартних умов:

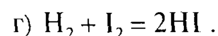
а) $H_2 + F_2 = 2HF$;



б) $H_2 + Cl_2 = 2HCl$;



в) $H_2 + Br_2 = 2HBr$;



г) $H_2 + I_2 = 2HI$.

9.68. Напишіть рівняння хімічних реакцій добування натрій броміду та йодиду з вільних галогенів та заліза.

9.69. Що таке галогенангідриди і як вони взаємодіють з водою та лугами? Напишіть рівняння хімічних реакцій.

9.70. Назвіть якісні реакції на галогенід-іони.

9.71. Поясніть, чому хлорид, бромід та йодид аргентуму (I) нерозчинні у воді, а аргентум (I) фторид — добре розчинний.

9.72. Чому металічна ртуть розчинюється в йодоводневій кислоті? Які продукти утворюються при перебігу цієї реакції?

9.73. У скільки разів треба розбавити розчини хлороводневої та фтороводневої кислот, щоб збільшити їхнє pH від 2 до 3?

9.74. Чому не можна добувати йодиди деяких елементів у вищих ступенях окиснення, хоча фториди та хлориди для них відомі?

9.75. Чому галогенід-іони, виступаючи лігандами, можуть утворювати місткові групи?

9.76. Йод практично нерозчинний у воді, але легко розчинюється у розчині калій йодиду. Чому?

9.77. Чому молекули міжгалогенних сполук містять парне число атомів, а полігалогенідні іони — непарне?

9.78. Чому є іон I_3^-, але немає молекули I_3?

9.79. Яка хімічна природа KI_3? Який елемент у цій сполуці є комплексоутворювачем?

9.80. Наведіть характеристику полігалогенгалогенідів. Які сполуки такого типу одержано?

9.81. Чи можна добути безводні $AlCl_3$, $CrCl_3$ та $FeCl_3$, збезводнюючи їх кристалогідрати при нагріванні?

9.82. Чому Алюміній і Силіцій утворюють з фторид-іонами комплекси $[AlF_6]^{3-}$ та $[SiF_6]^{2-}$, а Бор і Берилій — $[BF_4]^-$ та $[BeF_4]^{2-}$?

9.83. Поясніть підвищену реакційну здатність сумішей HCl і HNO_3 та HF і HNO_3. Чому в них розчиняються речовини, на які не діють ці кислоти індивідуально?

9.84. Скільки грамів йоду виділяється при взаємодії надлишку калій йодиду з 300 мл 6 %-го розчину $KMnO_4$ (ρ =1,04 г/см^3) у сірчанокислому розчині?

9.85. Чому концентрований розчин LiBr має кисле середовище, а RbF — лужне?

9.86. Який склад має хлорна, бромна та йодна вода?

9.87. Використовуючи термодинамічні дані, визначте можливість синтезу з простих речовин таких сполук: Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_7, I_2O_5, F_2O.

9.88. Поясніть, чому властивості галогеноводнів змінюються закономірно, а кисневих сполук галогенів — ні.

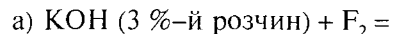
9.89. Поясніть, чому сполуки кисню з фтором можна добути при безпосередній взаємодії простих речовин, а з хлором, бромом та йодом — ні.

9.90. Напишіть реакції добування Cl_2O та F_2O. Яку форму мають молекули цих оксидів? Який ступінь окиснення Оксигену в цих сполуках?

9.91. Що таке «жавелева вода» та хлорне вапно і як їх добувають?

9.92. Як змінюються стійкість та окиснювальні властивості кислот у ряду HOCl — HOBr — HOI? Як добувають ці кислоти? Напишіть рівняння хімічних реакцій.

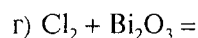
9.93. Напишіть рівняння хімічних реакцій:



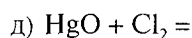
а) KOH (3 %-й розчин) + F_2 =

б) $NaOH + Cl_2 =$

в) $Ca(OH)_2 + Cl_2 =$



г) $Cl_2 + Bi_2O_3 =$



д) $HgO + Cl_2 =$

е) $KOH + F_2 =$

9.94. За яких умов відбувається розкладання гіпохлоритної кислоти за такими схемами:

а) $HOCl = HCl + O$;

б) $HOCl = Cl_2O + H_2O$;

в) $HOCl = HCl + HClO_3$.

9.95. Як добувають хлорати, бромати та йодати? Напишіть рівняння хімічних реакцій. Чи можна виділити ці кислоти у вільному стані?

9.96. Як змінюються стійкість та окиснювальні властивості кислот у ряду $HClO_3$ — $HBrO_3$ — HIO_3?

9.97. Напишіть реакцію добування броматної кислоти у розчині?

9.98. При пропусканні крізь розчин калій йодиду хлору розчин спочатку жовтіє, а потім знебарвлюється. Поясніть це явище.

9.99. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $KOH + Br_2 =$

б) $I_2 + Cl_2 + H_2O =$

в) $I_2 + H_2O_2 =$

г) $Na_2CO_3 + I_2 + H_2O =$

д) $I_2 + HNO_3 =$

е) $KIO_3 \overset{t}{=}$

9.100. Чи може менш активний галоген витіснити більш активний галоген з його сполук? Відповідь обгрунтуйте.

9.101. Які з наведених нижче реакцій можна здійснити в лабораторії:

а) $KBrO_3 + I_2 =$

б) $KBr + I_2 =$

в) $HClO_3 + Br_2 =$

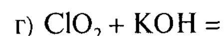
г) $KI + Br_2 =$

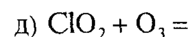
9.102. Напишіть реакції добування хлор (IV) оксиду. Яка хімічна природа цієї сполуки?

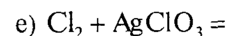
9.103. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $KClO_3 + H_2SO_4 =$

в) $KClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 =$


г) $ClO_2 + KOH =$


д) $ClO_2 + O_3 =$


е) $Cl_2 + AgClO_3 =$

9.104. Напишіть рівняння реакцій добування хлоритної кислоти. Чи відомі аналогічні кислоти для Брому та Йоду?

9.105. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $HClO + H_2S =$

б) $HClO_3 + Zn =$

в) $KClO_3 + Ag =$

г) $HBrO + SO_2 + H_2O =$

д) $CaOCl_2 + CO_2 + H_2O =$

е) $KClO_3 + S =$

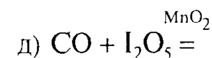
9.106. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

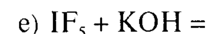
а) $BaO_2 + ClO_2 =$

б) $ClO_2 + PbO + NaOH =$

в) $KClO_3 \overset{t}{=}$

г) $KClO_3 \overset{t}{=}$


д) $CO + I_2O_5 \overset{MnO_2}{=}$


е) $IF_5 + KOH =$

9.107. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $At + HClO + H_2O =$

б) $HBrO_3 \overset{t}{=}$

в) $HIO + HI =$

г) $HBrO_3 + HBr =$

д) $HBrO + SO_2 + H_2O =$

е) $HBrO \overset{t}{=}$

9.108. Як добувають хлоратну, броматну та йодатну кислоти? Напишіть рівняння хімічних реакцій.

9.109. Як змінюються кислотні та окисно-відновні властивості кислот у ряду $HClO_4$ — $HBrO_4$ — HIO_4? Чому броматна кислота є найменш стійкою серед цих кислот?

9.110. Яка кратність зв'язків між Хлором та Оксигеном в іоні ClO_4^- ?

9.111. Поясніть, чому перхлоратна кислота є однією з найсильніших кислот, а іон ClO_4^- утворює найменш стійкі донорно-акцепторні зв'язки?

9.112. На прикладі гіпотетичних іонів Cl^{7+}, Br^{7+} та I^{7+} покажіть неможливість існування для них іонних сполук.

9.113. Напишіть формули відомих бінарних сполук Брому та Йоду з Оксигеном. Як їх добути?

9.114. Чому з похідних семивалентних галогенів лише періодатна кислота має *мета-* та *орто-*форми?

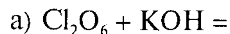
9.115. Як змінюються сила, стійкість та окиснювальні властивості кислот у ряду $HClO$ — $HClO_2$ — $HClO_3$ — $HClO_4$?

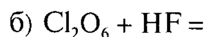
9.116. Як змінюються сила, стійкість та окиснювальні властивості кислот у ряду $HBrO$ — $HBrO_3$ — $HBrO_4$ та HIO — HIO_3 — HIO_4?

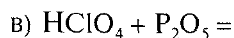
9.117. Як добувати Cl_2O_7 та чи стійка ця сполука?

9.118. Як розкладається при нагріванні H_5IO_6? Чи можна таким способом добути йод (VII) оксид?

9.119. Напишіть рівняння хімічних реакцій:


а) $Cl_2O_6 + KOH =$


б) $Cl_2O_6 + HF =$


в) $HClO_4 + P_2O_5 =$

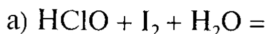
г) $KBrO_3 + KOH + XeF_4 =$

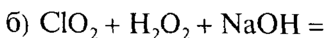
д) $KBrO_3 + KBr + H_2SO_4 =$

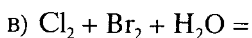
е) $NaIO_3 + NaOH + Cl_2 =$

9.120. Напишіть рівняння хімічних реакцій, які відбуваються при пропусканні фтору крізь розчин калій броміду.

9.121. Напишіть рівняння хімічних реакцій:


а) $HClO + I_2 + H_2O =$

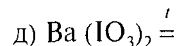

б) $ClO_2 + H_2O_2 + NaOH =$

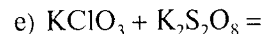

в) $Cl_2 + Br_2 + H_2O =$

г) $P + KClO_3 =$

в) $Cl_2 + Br_2 + H_2O =$

г) $P + KClO_3 =$


д) $Ba(IO_3)_2 =$


е) $KClO_3 + K_2S_2O_8 =$

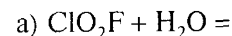
9.122. Визначте pH 0,01 *M* розчинів $HClO$ та $HClO_4$.

9.123. Обчисліть pH 0,01 *M* розчину натрій гіпохлориту.

9.124. Які сполуки мають сильніші окиснювальні властивості — кисневмісні кислоти галогенів чи їх солі і чому?

9.125. Як змінюватиметься ступінь гідролізу солей у ряду $KClO$ — $KClO_2$ — $KClO_3$ — $KClO_4$ та $KClO$ — $KBrO$ — KIO?

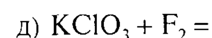
9.126. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

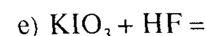

а) $ClO_2F + H_2O =$

б) $ClO_2 + F_2 =$

в) $At + HClO_3 + H_2O =$

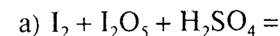
г) $F_2 + HClO_4 =$


д) $KClO_3 + F_2 =$

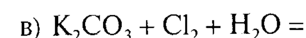

е) $KIO_3 + HF =$

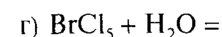
9.127. У чому виявляються металічні властивості йоду? Напишіть рівняння хімічних реакцій, які характеризують ці властивості.

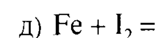
9.128. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

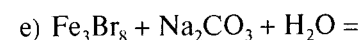

а) $I_2 + I_2O_5 + H_2SO_4 =$

б) $AgNO_3 + I_2 =$


в) $K_2CO_3 + Cl_2 + H_2O =$


г) $BrCl_5 + H_2O =$


д) $Fe + I_2 =$

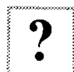

е) $Fe_3Br_8 + Na_2CO_3 + H_2O =$

9.129. Поясніть, які сполуки називаються псевдогалогенами та псевдогалогенідами.

9.130. Як добувають $I(CH_3COO)_3$? Як гідролізує ця сполука. Напишіть рівняння хімічних реакцій.

Глава 10

p-ЕЛЕМЕНТИ VI ГРУПИ



Запитання, задачі і вправи

10.1. Оксиген

10.1. Охарактеризуйте поширеність Оксигену в природі. Де він зустрічається у найбільших кількостях (у вигляді простих речовин та хімічних сполук)?

10.2. Як добувають кисень у промисловості? Який газ виділяється першим з рідкого повітря при знятті охолодження і чому?

10.3. Назвіть найважливіші способи добування кисню в лабораторії. Складіть рівняння відповідних реакцій, вказавши умови їх проведення.

10.4. Запропонуйте два принципово різних способи добування кисню з калій перманганату та манган (IV) оксиду. Запишіть рівняння реакцій.

10.5. Яка електронна конфігурація атома Оксигену? Чому цей елемент завжди двовалентний? Як пояснити парамагнітність молекули кисню? Чи можуть існувати іони O_2^+, O_2^-, O_2^{2-}? Який з цих іонів має бути найстійкішим і чому? Відповіді дайте на основі методу МО.

10.6. Які ступені окиснення може мати Оксиген у сполуках? Наведіть приклади.

10.7. Охарактеризуйте реакційну здатність кисню щодо простих речовин та хімічних сполук. З якими простими речовинами кисень безпосередньо не реагує?

10.8. Як добути озон? Охарактеризуйте хімічний зв'язок в його молекулі та прокоментуйте твердження, що кратність кожного із двох зв'язків близька до 1,5.

10.9. Зобразіть структурну формулу молекули озону. Чому молекула озону є полярною, хоча складається з однакових атомів?

10.10. Маємо рівні за масою порції кисню та озону за однакових умов. Який газ займає більший об'єм та у скільки разів?

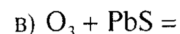
10.11. Після проходження повітря крізь озонатор густина газу збільшилася на 5 %. Обчисліть об'ємну частку озону в добутому озонованому повітрі.

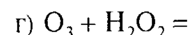
10.12. Які особливості перебігу окисно-відновних реакцій за участю озону? Яка речовина є обов'язковим продуктом усіх цих реакцій? Назвіть можливі причини своєрідної хімічної поведінки озону.

10.13. Складіть рівняння реакцій:

а) $O_3 + KI + H_2O =$

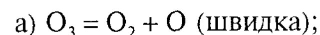
б) $O_3 + FeSO_4 + H_2O =$


в) $O_3 + PbS =$


г) $O_3 + H_2O_2 =$

10.14. Відомо, що озон реагує з калій гідроксидом з утворенням калій озоніду та молекулярного кисню. Складіть хімічне рівняння та підберіть коефіцієнти.

10.15. Припускають, що розкладання озону ($2O_3 = 3O_2$) відбувається у дві стадії:


а) $O_3 = O_2 + O$ (швидка);

б) $O + O_3 = 2O_2$ (повільна).

Як залежить швидкість сумарного процесу від концентрації озону? Як зміниться вона при збільшенні загального тиску вдвічі?

10.16. Як треба зберігати дуже чисту воду?

10.17. Що спільного і що відмінного в будові та властивостях води і гідроген пероксиду? Чи відрізняються валентні кути в молекулах H_2O та H_2O_2?

10.18. Опишіть будову молекули гідроген пероксиду. Чи знаходяться всі атоми в одній площині і чому? Чи може гідроген пероксид брати участь в утворенні водневих зв'язків?

10.19. Які існують способи добування гідроген пероксиду в промислових та лабораторних умовах? Напишіть рівняння відповідних реакцій, вказавши умови їх проведення.

10.20. Чи можливе утворення гідроген пероксиду за стандартних умов: а) з водню та кисню; б) з кисню та рідкої води; в) з озону та рідкої води? Відповідь дайте на підставі термодинамічних розрахунків.

10.21. Як узгодити те, що гідроген пероксид за стандартних умов самочинно розкладається і водночас має від'ємну величину $\Delta_f H^0$?

10.22. Чому при зливанні підкисленого розчину калій перманганату та розчину гідроген пероксиду, взятого у надлишку, виділяється кількість кисню, що перевищує розраховану за рівнянням окисно-відновної реакції між речовинами?

10.23. Згідно з одними рекомендаціями гідроген пероксид слід зберігати у посуді з темного скла, згідно з іншими – у посуді з безбарвного скла. Дехто вважає, що скляний посуд для цього взагалі не підходить, а треба використовувати поліетиленовий. На чому грунтується кожна з цих рекомендацій?

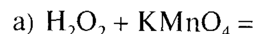
10.24. Охарактеризуйте кислотно-основну природу гідроген пероксиду, наведіть приклади відповідних хімічних перетворень.

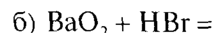
10.25. Яка молекула — H_2O чи H_2O_2 — повинна легше відщеплювати протон і чому?

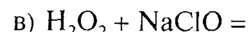
10.26. Яка хімічна поведінка гідроген пероксиду в окисно-відновних реакціях? Напишіть рівняння реакцій гідроген пероксиду з калій йодидом, ферум (II) сульфатом, калій перманганатом. Третім реагентом в усіх випадках є сірчана кислота.

10.27. До якого із найважливіших класів неорганічних сполук можна віднести сполуки Na_2O_2, BaO_2? Чи є представниками цього самого класу Cl_2O_8, CrO_5? Дайте обгрунтовану відповідь.

10.28. Напишіть рівняння таких реакцій:

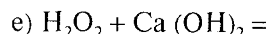

а) $H_2O_2 + KMnO_4 =$


б) $BaO_2 + HBr =$


в) $H_2O_2 + NaClO =$

г) $H_2O_2 + I_2 =$

д) $H_2O_2 + MnCl_2 + NH_3 =$


е) $H_2O_2 + Ca(OH)_2 =$

10.2. Халькогени

10.29. Назвіть характерні ступені окиснення халькогенів у їхніх сполуках. Чому максимальна валентність халькогенів дорівнює шести, а Оксигену — лише двом?

10.30. Поясніть, чому у сполуках з Оксигеном елементи звичайно здатні виявляти свою максимальну валентність, тоді як у сполуках із Сульфуром це відбувається не завжди.

10.31. Які типи сполук Сульфуру знаходяться в природі? Назвіть кілька найважливіших сульфуровмісних мінералів, вказавши їхній хімічний склад. Чи зустрічається в природі сірка?

10.32. Які особливості будови сірки? З яких молекул складається тверда, рідка і газоподібна сірка? Як залежить склад молекул від температури?

10.33. Площинними чи тривимірними є молекули циклооктасульфуру? Відповідь обгрунтуйте. Намалюйте варіанти структури молекули S_8, що відрізняються взаємним розташуванням атомів, та вкажіть найвигідніший із них.

10.34. Як добувають сірку в промисловості та де її використовують?

10.35. Охарактеризуйте відношення сірки до води, кислот, лугів. Складіть рівняння відповідних реакцій.

10.36. Наведіть приклади перетворень, в яких сірка є окисником, відновником, зазнає самоокиснення-самовідновлення.

10.37. Кути між зв'язками в молекулах H_2O, H_2S, H_2Se та H_2Te відповідно дорівнюють 105, 92, 91 та 89,5°. Поясніть причини зміни кутів.

10.38. Назвіть способи добування сірководню. Запишіть рівняння реакцій, вказавши умови їх проведення. Чи виділиться сірководень при дії на сульфіди (які?) оцтової, азотної кислот? Відповідь обгрунтуйте.

10.39. Чому при зберіганні сірководню в газометрах останні заповнюють не водою, а насиченим розчином натрій хлориду?

10.40. Чи існує аналогія у зміні кислотних та відновних властивостей у ряду халькогеноводнів та галогеноводнів? Якщо так, то як це можна пояснити?

10.41. Які із наведених нижче речовин придатні для осушування сірководню: концентрована сірчана кислота, твердий калій гідроксид, прожарений кальцій хлорид? Відповідь аргументуйте.

10.42. Сульфіди лужних та лужноземельних елементів добувають переважно відновленням сульфатів вугіллям при високій температурі. Складіть рівняння двох відповідних реакцій.

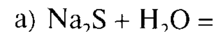
10.43. Як класифікують сульфіди за їх хімічною природою? Опишіть характерні хімічні властивості сульфідів кожної з названих груп. Чи можна, знаючи характер оксиду елемента, передбачити хімічну природу його сульфіду? Наведіть приклади.

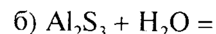
10.44. Чому одні сульфіди металів осаджуються з водних розчинів солей при дії як сірководню, так і сульфідів лужних елементів чи амонію, а інші — лише за участю останніх? Наведіть приклади. Чому деякі сульфіди, наприклад, Al_2S_3, взагалі не утворюються у водному розчині?

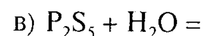
10.45. Чи однакові продукти перетворень у таких дослідах: а) крізь розчин аміаку протягом тривалого часу пропускали сильний струмінь сірководню; б) насичений розчин сірководню у воді змішали з рівним об'ємом насиченого водного розчину аміаку? Дайте необхідні пояснення.

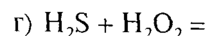
10.46. Охарактеризуйте відношення до води таких солей: K_2S, KHS, Cr_2S_3, FeS, PbS. Від яких факторів залежить можливість (глибина) гідролітичного розкладання сполук?

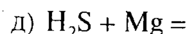
10.47. Складіть рівняння реакцій:


а) $Na_2S + H_2O =$


б) $Al_2S_3 + H_2O =$

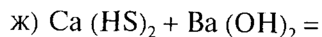

в) $P_2S_5 + H_2O =$


г) $H_2S + H_2O_2 =$


д) $H_2S + Mg =$

е) $S + (NH_4)_2S =$

є) $ZnS + HNO_3$ (розб.) =


ж) $Ca(HS)_2 + Ba(OH)_2 =$

з) $NaAl(OH)_4 + H_2S$ (надлишок) =

10.48. Які сульфіди здатні реагувати з лугами, сульфідами лужних елементів чи амонію? Наведіть кілька прикладів сполук, напишіть рівняння відповідних реакцій.

10.49. Які з наведених нижче сполук є тіоангідридами: ZnS, P_2S_5, K_2S, FeS_2, Re_2S_7? Складіть рівняння реакцій тіоангідридів із натрій сульфідом.

10.50. Що таке полісульфіди та як їх можна добути? Чи утворюють інші елементи VI групи аналогічні сполуки?

10.51. Яку структуру мають полісульфідні іони: зигзагоподібну чи лінійну? Відповідь обгрунтуйте.

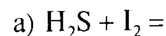
10.52. Яка хімічна сполука є основою піриту, або залізного колчедану? Зробіть передбачення щодо його перетворення під дією соляної та азотної кислот. Напишіть рівняння реакцій.

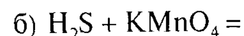
10.53. Які продукти можуть утворюватися при окисненні сірководню та сульфідів? Від чого залежить глибина окиснення Сульфуру? Наведіть приклади.

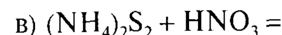
10.54. Які продукти реакцій ферум (III) хлориду: а) з сірководнем; б) з амоній сульфідом? Перевірте Вашу відповідь, провівши досліди та визначивши забарвлення осадів. Поясніть відмінність перетворень.

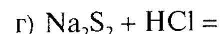
10.55. Часто, проводячи осадження катіонів Cu^{2+} амоній сульфідом (реактив готують у лабораторії), отримують неоднорідний чорний осад із домішкою зеленого чи синього кольору. У чому причина такого ефекту?

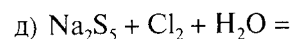
10.56. Складіть рівняння реакцій:

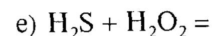

а) $H_2S + I_2 =$


б) $H_2S + KMnO_4 =$


в) $(NH_4)_2S_2 + HNO_3 =$


г) $Na_2S_2 + HCl =$


д) $Na_2S_5 + Cl_2 + H_2O =$


е) $H_2S + H_2O_2 =$

10.57. Чому при пропусканні сірководню крізь розчин залізного купоросу іноді спостерігається помутніння чи утворення світлого осаду?

10.58. Назвіть промислові та лабораторні способи добування сірчистого газу. В яких виробничих процесах сірчистий газ виділяється як побічний продукт? Де його застосовують?

10.59. Наведіть приклади шкідливої дії сірчистого газу на навколишнє середовище.

10.60. Визначте добову потребу повітря для колчеданової печі, в якій спалюється за добу 24 т колчедану. Повітря береться за нормальних умов у надлишку і з таким розрахунком, щоб гази, які виходять з печі, містили 11 % кисню. Вважати, що об'ємна частка кисню в повітрі становить 21 %, а колчедан містить лише FeS_2.

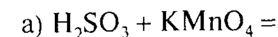
10.61. Які хімічні перетворення відбуваються при розчиненні сірчистого газу у воді? Перелічіть часточки (молекули, іони), що містяться в цьому розчині. Які сульфуровмісні часточки є домінуючими? Яким рівновагам відповідають константи дисоціації сульфітної кислоти K_1 та K_2, значення яких наведені у довідниках?

10.62. В одному об'ємі води за нормальних умов розчиняється 79,8 об'ємів SO_2. Обчисліть масову частку сульфур (IV) оксиду в такому розчині.

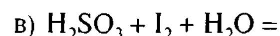
10.63. Солі яких типів можуть утворюватися при пропусканні сірчистого газу в розчин лугу? Що таке дисульфіти?

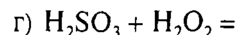
10.64. Визначте pH 0,01 н. розчинів Na_2SO_3 та $NaHSO_3$.

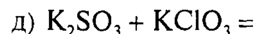
10.65. Охарактеризуйте окисно-відновні властивості сульфітної кислоти та її солей. Складіть рівняння реакцій:


а) $H_2SO_3 + KMnO_4 =$

б) $H_2SO_3 + H_2S =$


в) $H_2SO_3 + I_2 + H_2O =$


г) $H_2SO_3 + H_2O_2 =$


д) $K_2SO_3 + KClO_3 =$

е) $Na_2SO_3 \overset{t}{=}$

10.66. Діставши завдання провести реакцію калій перманганату із калій сульфітом в лужному середовищі, один студент до розчину перманганату спочатку долив розчин лугу, а потім сульфіту, другий — до розчину перманганату долив сульфіт, а потім луг, третій — до розчину сульфіту долив луг, а потім — перманганат. Який хід виконання досліду відповідав завданню, а який — ні? Дайте необхідні пояснення, напишіть рівняння реакції, що мали провести студенти.

10.67. Визначте, чи буде мимовільно окиснюватися натрій сульфіт киснем за стандартних умов, якщо стандартні ентальпії утворення натрій сульфіту та натрій сульфату відповідно дорівнюють –1095 та –1389 кДж/моль, а значення стандартних ентропій для цих сполук приблизно однакові.

10.68. Використовуючи значення редокс-потенціалів, передбачте можливості взаємодії сульфітної кислоти з металами та склад продуктів таких реакцій. Який елемент буде окисником?

10.69. Пірамідальну чи площинну будову має молекула SO_3? Відповідь аргументуйте.

10.70. Якими способами (зміна тиску, концентрації, температури, використання каталізатора) можна збільшити вихід сульфуру (VI) оксиду в реакції

$$2SO_2\ (г) + O_2\ (г) \rightleftarrows 2SO_3\ (г);\quad \Delta H^0 = -198\ кДж?$$

Які оптимальні умови здійснення цього процесу на виробництві? Дайте необхідні пояснення.

10.71. При проходженні рівних об'ємів SO_2 та O_2 через контактний апарат 25 % SO_2 перетворилося на SO_3. Визначте склад добутої газової суміші в об'ємних частках.

10.72. Чому при виробництві сірчаної кислоти сульфур (VI) оксид поглинається не водою, а концентрованою сірчаною кислотою? Чи утворюються при цьому нові сполуки? Що таке олеум?

10.73. Які хімічні реакції відбуваються при добуванні сірчаної кислоти нітрозним способом?

10.74. Чи можна сірчану кислоту добути реакцією обміну? Відповідь обгрунтуйте та наведіть приклади.

10.75. Чому більше неприємностей хіміку приносить доливання води до концентрованої сірчаної кислоти, ніж кислоти до води? Яка причина різних ефектів?

10.76. За яких умов сірчана кислота дисоціює на іони H_3O^+ та SO_4^{2-}; H_3O^+ та HSO_4^-; $H_3SO_4^+$ та HSO_4^-?

10.77. Як реагує сірчана кислота з металами? Напишіть рівняння реакцій кислоти (розбавленої, концентрованої) з магнієм, залізом, міддю. Чи впливає температура на ці перетворення? Якщо так, то як саме?

10.78. Які можливі причини того, що концентрована сірчана кислота здатна бути окисником (по Сульфуру), а розбавлена та розчини сульфатів — ні?

10.79. Концентрована сірчана кислота може відновлюватися цинком до сульфур (IV) оксиду, сірки чи навіть до сірководню. Інколи це записують такими рівняннями:

$$4Zn + 6H_2SO_4 = 4ZnSO_4 + SO_2 + S + 6H_2O\ ;$$

$$7Zn + 9H_2SO_4 = 7ZnSO_4 + S + H_2S + 8H_2O\ .$$

Наскільки відповідають ці рівняння реальним перетворенням?

10.80. Чим пояснити те, що концентрована сірчана кислота здатна реагувати з деякими неметалами, а розбавлена з жодним із них не взаємодіє?

10.81. Як можна добути натрій (калій) гідрогенсульфат? Які частоки містяться у водному розчині солі?

10.82. Визначте, чи випаде осад, якщо злити рівні об'єми 0,001 *M* розчинів стронцій нітрату та калій сульфату.

10.83. Які перетворення відбуватимуться при поступовому нагріванні алюмокалієвих галунів $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$? Напишіть рівняння для кожної названої стадії термічного розкладання сполуки.

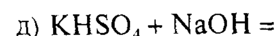
10.84. Складіть рівняння реакцій:

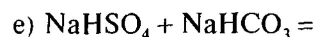
а) H_2SO_4 (конц.) + $NaCl$ (т) =

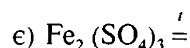
б) H_2SO_4 (конц.) + $NaBr$ (т) =

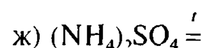
в) H_2SO_4 (конц.) + NaI (т) =

г) H_2SO_4 (конц.) + $PbSO_4$ =


д) $KHSO_4 + NaOH =$


е) $NaHSO_4 + NaHCO_3 =$


є) $Fe_2(SO_4)_3 \overset{t}{=}$


ж) $(NH_4)_2SO_4 \overset{t}{=}$

10.85. Запропонуйте спосіб визначення кількісного складу суміші натрій сульфіду, натрій сульфіту та натрій сульфату.

10.86. Що відбувається при поступовому нагріванні натрій гідрогенсульфату? Напишіть рівняння реакцій.

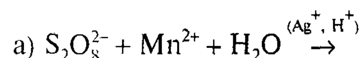
10.87. Які перетворення відбуваються при розчиненні у воді дисульфатів лужних елементів? Які аніони домінують у такому розчині?

10.88. Що таке пероксодисульфатна кислота? Напишіть її структурну формулу, визначте ступені окиснення елементів. Як ця кислота реагує з водою?

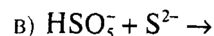
10.89. Пероксосульфатну та пероксодисульфатну кислоти можна добути взаємодією хлоросульфатної (хлоросульфонової) кислоти із чистим гідроген пероксидом за умови сильного охолодження. Напишіть рівняння реакцій.

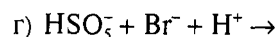
10.90. Поясніть, чому кислоти H_2SO_5 та $H_2S_2O_8$ виявляють різну основність.

10.91. Складіть іонно-молекулярні та молекулярні рівняння, що відповідають таким лівим частинам:


а) $S_2O_8^{2-} + Mn^{2+} + H_2O \xrightarrow{(Ag^+,\ H^+)}$

б) $S_2O_8^{2-} + Fe^{2+} + H_2O \rightarrow$


в) $HSO_5^- + S^{2-} \rightarrow$


г) $HSO_5^- + Br^- + H^+ \rightarrow$

10.92. У чотирьох тиглях нагріли суміші: Fe_2O_3 та $K_2S_2O_7$, Fe_2O_3 та $K_2S_2O_8$, FeO та $K_2S_2O_7$, FeO та $K_2S_2O_8$. Які реакції можуть відбуватися? Складіть відповідні хімічні рівняння.

10.93. При насиченні розчину натрій гідроксиду чи натрій карбонату сумішшю сірководню та сірчистого газу, взятих у певних співвідношеннях, утворюється натрій тіосульфат. Напишіть рівняння реакцій.

10.94. Які ступені окиснення можна приписати атомам Сульфуру в натрій тіосульфаті? Перевірте, чи залежатиме стехіометрія окисно-відновної реакції за участю натрій тіосульфату від того чи іншого варіанта значень ступенів окиснення.

10.95. Які особливості будови тіосульфат-іона? Охарактеризуйте його окисно-відновні властивості, наведіть приклади відповідних реакцій. Чи може бути тіосульфат-іон у ролі ліганда?

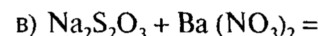
10.96. Як реагує натрій тіосульфат з хлором, узятим у надлишку (недостатку), йодом? Складіть рівняння відповідних реакцій, поясніть відмінність перетворень.

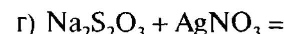
10.97. Чому в аналітичній хімії не практикують приготування розчинів натрій тіосульфату точної концентрації, беручи наважку $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, зважену на аналітичних терезах? Чи може довго зберігатися водний розчин натрій тіосульфату і чому?

10.98. Складіть рівняння реакцій:

а) $Na_2SO_3 + S =$

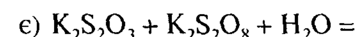
б) $Na_2S_2O_3 + H_2SO_4$ (розб.) =


в) $Na_2S_2O_3 + Ba(NO_3)_2 =$


г) $Na_2S_2O_3 + AgNO_3 =$

д) $Na_2S_2O_3 + NaClO + H_2O =$

е) $Na_2S_2O_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 =$


є) $K_2S_2O_3 + K_2S_2O_8 + H_2O =$

ж) $Na_2S_2O_3 \overset{t}{=}$

10.99. Як реагує луг із сіркою: а) при надлишку лугу; б) при помірному надлишку сірки; в) при дуже великому надлишку сірки? Складіть рівняння відповідних реакцій.

10.100. У склянках без етикеток знаходяться такі солі: Na_2S, Na_2SO_3, $Na_2S_2O_5$, $Na_2S_2O_3$, $Na_2S_2O_8$, $NaHSO_4$ та Na_2SO_4. Запропонуйте способи визначення цих сполук з використанням якнайменшого числа хімічних реактивів.

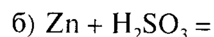
10.101. Які з перерахованих нижче кислот належать до ізополікислот, а які — до гетерополікислот: $H_2S_3O_6$, $H_2S_4O_6$, $H_2S_2O_7$, $H_2S_3O_{10}$, $H_2S_2O_5$, $H_2S_2O_8$. Назвіть ці кислоти.

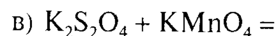
10.102. Що таке політіонітні та політіонатні кислоти? Який їхній склад та будова?

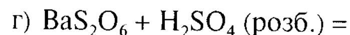
10.103. Як добути натрій дитіоніт? Які властивості — окиснювальні чи відновні — для нього характерні? Наведіть приклади відповідних хімічних перетворень.

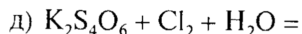
10.104. Складіть рівняння реакцій:

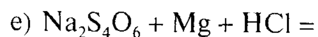
а) $MnO_2 + SO_2 =$


б) $Zn + H_2SO_3 =$


в) $K_2S_2O_4 + KMnO_4 =$


г) $BaS_2O_6 + H_2SO_4$ (розб.) =


д) $K_2S_4O_6 + Cl_2 + H_2O =$


е) $Na_2S_4O_6 + Mg + HCl =$

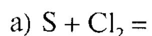
10.105. Які сполуки утворює Сульфур із Хлором? Дайте характеристику їхніх хімічних властивостей та відношення до води і лугів. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

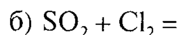
10.106. Виходячи з концепції відштовхування валентних електронних пар, передбачте геометрію молекул S_2Cl_2, SCl_2, SF_4, $SOCl_2$, SO_2Cl_2. Порівняйте результати з довідковими даними.

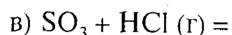
10.107. Як можна пояснити те, що $SOCl_2$, SO_2Cl_2, SCl_4 розкладаються водою, а SF_6 практично не гідролізує?

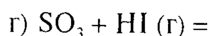
10.108. Як реагує SO_2Cl_2 з чистим аміаком та його водним розчином? Напишіть хімічні рівняння і дайте необхідні пояснення.

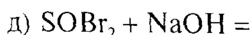
10.109. Складіть рівняння реакцій:


а) $S + Cl_2 =$

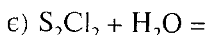

б) $SO_2 + Cl_2 =$


в) $SO_3 + HCl$ (г) =


г) $SO_3 + HI$ (г) =


д) $SOBr_2 + NaOH =$

е) $HSO_3Cl + H_2O =$


є) $S_2Cl_2 + H_2O =$

ж) $SCl_4 + NH_3 \cdot H_2O =$

10.110. Охарактеризуйте відношення селену, телуру та полонію до кислот. Напишіть рівняння відповідних реакцій та обгрунтуйте відмінності в хімічних властивостях цих простих речовин.

10.111. Чи реагує селен (телур, полоній) з лугами? В разі позитивної відповіді напишіть рівняння реакцій.

10.112. Як можна добути селено- та телуроводень? Чи реагують відповідні халькогени безпосередньо з воднем?

10.113. Яка із кислот сильніша: сірководнева чи телуроводнева? Які фактори впливають на силу цих кислот? Вплив якого з них є вирішальним?

10.114. Як змінюються відновні властивості сполук в ряду H_2S — H_2Se — H_2Te? Відповідь аргументуйте.

10.115. Як пояснити те, що забарвлення багатьох халькогенідів стає інтенсивнішим від сульфідів до телуридів?

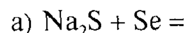
10.116. У 0,001 *M* розчин ферум (II) сульфату пропустили селеноводень до його концентрації 0,002 моль/л. Чи випаде осад селеніду, якщо розчин попередньо підкислили сірчаною кислотою до pH = 0?

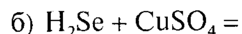
10.117. Телуриди лужних елементів легко окиснюються на повітрі у водному розчині. Напишіть рівняння однієї з таких реакцій.

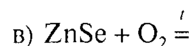
10.118. Виготовлено водні розчини натрій селеніду та натрій телуриду з однаковими молярними концентраціями солей. Який з розчинів має нижче значення pH і чому?

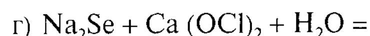
10.119. З метою добування селену на сульфідний мінерал, що містить крім сульфідів також аргентум селенід, діють спочатку сумішшю натрій нітрату та сірчаної кислоти, а потім пропускають сірчистий газ. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

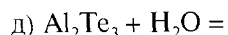
10.120. Складіть рівняння реакцій:


а) $Na_2S + Se =$

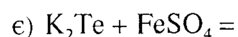

б) $H_2Se + CuSO_4 =$


в) $ZnSe + O_2 \stackrel{t}{=}$


г) $Na_2Se + Ca(OCl)_2 + H_2O =$


д) $Al_2Te_3 + H_2O =$

е) $H_2Te + H_2SO_4$ (конц.) =


є) $K_2Te + FeSO_4 =$

ж) $Na_2Po + H_2SO_4$ (конц.) =

10.121. Як реагують селен і телур з азотною кислотою? У чому виявляється відмінність цих простих речовин і сірки в даній реакції? Як цю відмінність можна пояснити?

10.122. Телур, реагуючи із 40%-ною азотною кислотою при нагріванні, утворює осно́вну сіль, що має мольне співвідношення Te:N=2:1 та містить 66,7% телуру за масою. Знайдіть формулу солі.

10.123. Як розділити селен і телур?

10.124. Як, маючи оксиди селену (IV) і телуру (IV), добути відповідні оксигеновмісні кислоти? Напишіть рівняння реакцій.

10.125. Яка з кислот сильніша: селенітна чи селенатна? Дайте обґрунтоване пояснення.

10.126. Телур (IV) оксид на відміну від селен (IV) оксиду реагує з концентрованою соляною кислотою. З йодоводневою кислотою реагують обидва оксиди, хоча і по-різному. Напишіть рівняння відповідних реакцій та поясніть відмінність властивостей SeO_2 та TeO_2.

10.127. Селенітна кислота, реагуючи із чистою перхлоратною кислотою, виявляє осно́вні властивості. У суміші цих кислот виявлені тригідроксокатіони. Напишіть відповідне рівняння реакції.

10.128. Методика добування якої комплексної сполуки полягає у такому: до розчину селен (IV) оксиду у концентрованій соляній кислоті доливають розчин амоній хлориду і пропускають хлороводень?

10.129. Складіть рівняння реакцій:

а) $SeO_2 + SO_2 =$

б) $Na_2SeO_3 + Zn + HCl =$

в) $TeO_2 + KOH =$

г) $PoO_2 + HNO_3 =$

д) $H_2TeO_3 + HCl =$

е) $TeCl_4 + SO_2 + H_2O =$

є) $Se + Na_2SO_3 =$

ж) $Te + NaOH =$

з) $H_2SeO_3 + FeSO_4 + H_2SO_4 =$

і) $SeCl_4 + NH_4Cl =$

10.130. Зіставляючи відповідні редокс-потенціали, визначте, окисником чи відновником має бути селенітна кислота щодо йоду. Напишіть рівняння реакції.

10.131. Складіть формули ди-, три- та тетрателуриту натрію, маючи на увазі, що це солі двохосновних кислот. У кислому чи лужному середовищі утворюються ізополітелурити?

10.132. Запропонуйте способи добування оксидів селену (VI) і телуру (VI).

10.133. Як змінюються кислотні та окиснювальні властивості оксидів у ряду SO_3 — SeO_3 — TeO_3?

10.134. Складіть рівняння реакцій:

а) $Na_2Se + NaNO_3 \overset{t}{=}$

б) $H_2SeO_3 + HClO_3 =$

в) $Na_2SeO_3 + Cl_2 + NaOH =$

г) $H_2SeO_4 + Cu =$

д) $H_2SeO_4 + SO_2 =$

е) $K_2SeO_4 + Ba(NO_3)_2 =$

є) $Te + H_2O_2 =$

ж) $H_6TeO_6 + HI =$

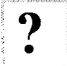
з) $Na_6TeO_6 + H_2O =$

і) $TeO_2 + KMnO_4 + HNO_3 + H_2O =$

10.135. Охарактеризуйте подібність та відмінність властивостей сірчаної та селенатної кислот. Відповідь проілюструйте прикладами.

10.136. Складіть схеми дисоціації ортотелуратної кислоти, врахувавши, що вона взаємодіє як двохосновна кислота. Запишіть координаційні формули аніонів кислоти.

Глава 11
p-ЕЛЕМЕНТИ V ГРУПИ



Запитання, задачі і вправи

11.1. Нітроген

11.1. Яка електронна конфігурація атома Нітрогену? Назвіть можливості, що є в цього атома для утворення ковалентних зв'язків. Як розподілені електрони на молекулярних орбіталях молекули азоту? Чи має ця молекула парамагнітні властивості? Чому молекула азоту має невисоку реакційну здатність?

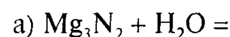
11.2. Як добувають азот у промисловості та в лабораторії? Де використовують азот?

11.3. Взявши із довідника дані з розчинності NH_4Cl та $NaNO_2$, визначте, скільки грамів насичених при 20 °С розчинів солей треба змішати для добування 2 л азоту (при 101,3 кПа).

11.4. Чи відрізняється за складом газ, добутий пропусканням повітря, очищеного від вуглекислого газу, крізь трубку з розжареними мідними ошурками, від газу, добутого розкладанням амоній нітриту? Дайте необхідні пояснення.

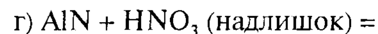
11.5. Охарактеризуйте хімічні властивості азоту. З якими металами (неметалами) він реагує і за яких умов? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

11.6. Складіть рівняння реакцій:

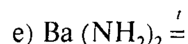

а) $Mg_3N_2 + H_2O =$

б) $Ca(NH_2)_2 + HCl$ (надлишок) =

в) $Zn_3N_2 + NaOH$ (надлишок) =


г) $AlN + HNO_3$ (надлишок) =

д) $NaNH_2 + KMnO_4 + H_2O =$


е) $Ba(NH_2)_2 \overset{t}{=}$

11.7. Опишіть будову молекули аміаку. Полярною чи неполярною є ця молекула? Чи може вона бути донором або акцептором електронів, брати участь в утворенні водневого зв'язку? Дайте обгрунтовані відповіді.

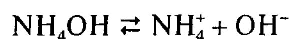
11.8. Обчисліть ефективні заряди на атомах Нітрогену в молекулі аміаку та катіоні амонію, виходячи з ефективних зарядів на атомах Гідрогену відповідно $+\delta_1$ та $+\delta_2$.

11.9. В яких умовах здійснюється промисловий синтез аміаку? Як позначається на виході аміаку зміна температури та тиску? Як добувають аміак ціанамідним способом?

11.10. В 1 л води при 20 °С та 101,3 кПа розчинили 10 л аміаку. При якій температурі почне замерзати добутий розчин? Взаємодією аміаку з водою знехтуйте.

11.11. Які хімічні властивості аміаку? Чи бере аміак участь в окисно-відновних реакціях та реакціях комплексоутворення? Наведіть приклади.

11.12. Які рівноваги існують у водному розчині аміаку? Чому інтерпретація рівноваги рівнянням


$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

вважається неточною? Яка можлива природа часточок складу NH_4OH?

11.13. Як можна пояснити відмінність (яку саме?) валентних кутів у молекулі аміаку та іоні амонію?

11.14. Назвіть можливу причину того, що сполука NH_4 (амоній) на відміну від катіона амонію не існує.

11.15. Обчисліть, як зміниться pH, якщо 1 *М* розчин аміаку розбавити рівним об'ємом води.

11.16. Які речовини слід використовувати для осушування аміаку? Чи придатні для цього концентрована сірчана кислота, фосфор (V) оксид, безводний кальцій хлорид? Відповідь обгрунтуйте.

11.17. В яких випадках водний розчин аміаку не можна застосовувати для кількісного осадження важкорозчинних гідроксидів? Наведіть приклади та дайте необхідні пояснення.

11.18. Як пояснити те, що у розчині рідкого аміаку оцтова та перхлоратна кислоти дисоціюють повністю, а у воді є електролітами різної сили? Напишіть рівняння дисоціації кислот в аміачному розчині.

11.19. У водному розчині аргентум нітрат реагує з барій хлоридом, а в рідкому аміаку можна здійснити зворотну реакцію. Дайте необхідні роз'яснення.

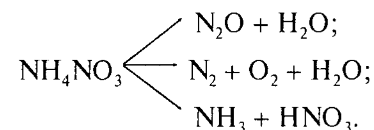
11.20. Запишіть схему самоіонізаціації рідкого аміаку як протолітичної реакції. Які речовини у цьому розчиннику є основами, а які — кислотами? Складіть рівняння реакції між двома нітрогеновмісними сполуками в рідкому аміаку, що аналогічна реакції нейтралізації у водному розчині.

11.21. Напишіть рівняння реакцій у рідкому аміаку, подібних тим, що відбуваються за участю води, якщо іншим реагентом є: а) натрій; б) фосфор (III) хлорид.

11.22. Чому аміак можна добути безпосереднім нагріванням фосфатів амонію, тоді як для добування його з амоній хлориду останній попередньо треба змішати з гашеним вапном?

11.23. Як впливає нагрівання на солі амонію? Від чого залежить їхнє термічне розкладання? Наведіть приклади та сформулюйте відповідні закономірності.

11.24. Амоній нітрат може розкладатися за такими схемами:


$$NH_4NO_3 \to N_2O + H_2O;$$
$$NH_4NO_3 \to N_2 + O_2 + H_2O;$$
$$NH_4NO_3 \to NH_3 + HNO_3.$$

Яка реакція найбільш імовірна при ударі, детонації, а яка — при нагріванні? Відповідь підтвердіть термодинамічними розрахунками.

11.25. Як пояснити те, що при зберіганні в хімічних лабораторіях місткостей з концентрованою соляною кислотою біля отвору посудини, закритого корком, утворюється білий наліт, а на місткостях з концентрованою сірчаною кислотою такий наліт відсутній?

11.26. Амоній карбонат можна очистити перегонкою його водного розчину. Однак, переганяючи водні розчини солей, звичайно одержують чисту, дистильовану воду. Як пояснити це явище? Чи можна таким способом очистити сульфат та нітрат амонію і чому?

11.27. При кип'ятінні розчину амоній хлориду з порошком магнію виділяється газ. Напишіть рівняння реакції та поясніть спостереження.

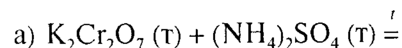
11.28. Молекула аміаку часто буває донором електронів. Чи може виявляти аналогічні властивості іон амонію? Відповідь обгрунтуйте.

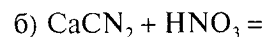
11.29. Яке середовище мають водні розчини сульфату, ацетату і карбонату амонію? Відповідь аргументуйте.

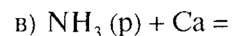
11.30. Амоній хлорид використовують при пайці металів, оскільки він очищає нагріту поверхню металу від плівки оксиду. Які перетворення відбуваються при цьому на поверхні міді та цинку? Врахуйте, що в одному з цих випадків відбувається окисно-відновна реакція.

11.31. Які сполуки можуть утворюватися при пропусканні крізь водний розчин аміаку таких газів: CO_2, NO_2, SO_2, Cl_2? Складіть рівняння відповідних реакцій.

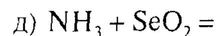
11.32. Складіть рівняння реакцій:

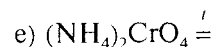

а) $K_2Cr_2O_7\ (т) + (NH_4)_2SO_4\ (т) \overset{t}{=}$

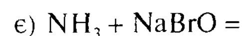

б) $CaCN_2 + HNO_3 =$

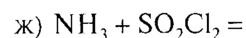

в) $NH_3\ (р) + Ca =$

г) $NH_3 + KMnO_4 + H_2O =$


д) $NH_3 + SeO_2 =$


е) $(NH_4)_2CrO_4 \overset{t}{=}$


є) $NH_3 + NaBrO =$


ж) $NH_3 + SO_2Cl_2 =$

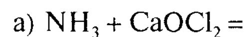
11.33. Як добути гідразин? Яка будова молекули сполуки? Чи знаходяться всі атоми в одній площині? Відповідь обгрунтуйте.

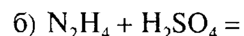
11.34. Ентальпія утворення гідразину є позитивною величиною. На які властивості гідразину це вказує?

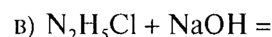
11.35. Чи відрізняються валентні кути H—N—H в молекулах аміаку та гідразину? Якщо так, то як саме і чому?

11.36. У чому полягає подібність і відмінність хімічних властивостей аміаку та гідразину?

11.37. Складіть рівняння реакцій:


а) $NH_3 + CaOCl_2 =$


б) $N_2H_4 + H_2SO_4 =$


в) $N_2H_5Cl + NaOH =$

г) $N_2H_4 \overset{t}{=}$

11.38. Яка реакція середовища у водному розчині солей гідразонію $N_2H_6SO_4$, N_2H_5Cl? Складіть іонно-молекулярні рівняння гідролізу сполук.

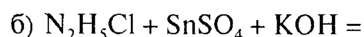
11.39. Який іон стійкіший — $N_2H_5^+$ чи $N_2H_6^{2+}$ і чому?

11.40. Назвіть можливу причину того, що, незважаючи на наявність у молекулі гідразину двох донорних атомів Нітрогену, для нього не характерна бідентатність у комплексних сполуках.

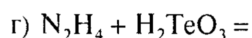
11.41. Окиснювальні чи відновні властивості більш характерні для гідразину та його похідних? Чи залежать відповідні перетворення від кислотності середовища?

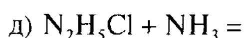
11.42. Складіть рівняння реакцій:

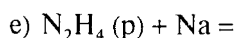
а) $N_2H_6SO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 =$


б) $N_2H_5Cl + SnSO_4 + KOH =$

в) $N_2H_4 + CuCl_2 + NaOH =$


г) $N_2H_4 + H_2TeO_3 =$


д) $N_2H_5Cl + NH_3 =$


е) $N_2H_4\ (р) + Na =$

11.43. За допомогою яких реакцій можна добути гідроксиламін? Чому дорівнює ступінь окиснення Нітрогену у цій сполуці?

8 1-238

11.44. Площинною чи тривимірною є молекула гідроксиламіну? Вкажіть приблизне розташування атомів один щодо одного та кути між зв'язками. Обгрунтуйте свою відповідь.

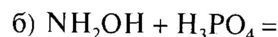
11.45. Як розкладається гідроксиламін при нагріванні? Напишіть рівняння реакції.

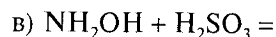
11.46. Які рівноваги існують у водних розчинах гідразину та гідроксиламіну? Напишіть відповідні хімічні рівняння, охарактеризуйте відносні кількості часточок (молекул, іонів), що присутні у кожному розчині. Чому гідразин утворює два типи солей, а гідроксиламін — один?

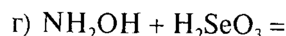
11.47. Константа дисоціації основи $NH_2OH \cdot H_2O$ дорівнює $2 \cdot 10^{-8}$. Обчисліть ступінь гідролізу гідроксиламоній хлориду у децинормальному розчині солі та pH розчину.

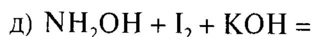
11.48. Складіть рівняння реакцій:

а) $NH_2OH + HI =$


б) $NH_2OH + H_3PO_4 =$


в) $NH_2OH + H_2SO_3 =$


г) $NH_2OH + H_2SeO_3 =$


д) $NH_2OH + I_2 + KOH =$

е) $[NH_3OH]Cl + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 =$

є) $NH_2OH + FeCl_3 =$

11.49. На підставі даних елементного аналізу білої кристалічної речовини хімік записав таку її брутто-формулу: $NS(OH)_5$. Що це за речовина? Яка формула відповідає її реальній хімічній природі?

11.50. Емпірична формула H_4ClNO може відповідати двом сполукам. Яка з них існує, а яка — ні? Відповідь обгрунтуйте.

11.51. Як можна розпізнати хлориди гідразонію та гідроксиламонію, що містяться у склянках без етикеток?

11.52. Нітроген у гідразині, гідроксиламіні та їхніх похідних може відновлюватися атомарним воднем до мінімального ступеня окиснення. Напишіть кілька рівнянь реакцій, що ілюструють такі перетворення у кислому і лужному середовищах.

11.53. Як добути азидну (азотоводневу) кислоту та азиди? Наведіть рівняння відповідних реакцій.

11.54. Чи може азидна кислота утворитися при реакції азоту з воднем? Дайте відповідь на підставі відповідних термохімічних розрахунків.

11.55. Як узгоджуються структурні формули азидної кислоти ($H - \underset{\cdot}{N} = N^+ = N^-$; $H - N^- - N^+ \equiv N$; $H - N \overset{\cdot\cdot}{=} N \overset{\cdot\cdot}{\equiv} N$; $H - N = N \rightleftarrows N$) з реальною структурою молекули (рис.11.1), встановленою методом електронографії:

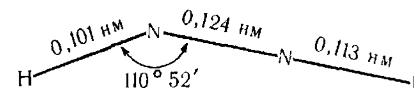
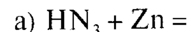


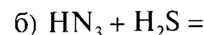
Рис. 11.1. Структура молекули HN_3

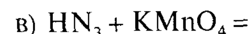
Чому в іоні N_3^- обидва зв'язки Нітроген — Нітроген однакові (0,115 нм), а в молекулі HN_3 — різні?

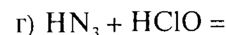
11.56. Охарактеризуйте окисно-відновні властивості азидної кислоти. Яка речовина утворюється незалежно від того, окиснюється чи відновлюється азидна кислота?

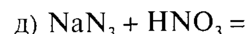
11.57. Складіть рівняння реакцій:

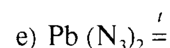

а) $HN_3 + Zn =$


б) $HN_3 + H_2S =$


в) $HN_3 + KMnO_4 =$


г) $HN_3 + HClO =$


д) $NaN_3 + HNO_3 =$


е) $Pb(N_3)_2 \overset{t}{=}$

11.58. За якими властивостями аніон N_3^- подібний до галогенід-іонів (перший інколи відносять до так званих псевдогалогенід-іонів), а за якими — відрізняється від них?

11.59. Суміш концентрованих азидної та соляної кислот діє на метали подібно до царської горілки і здатна, наприклад, розчиняти золото. Напишіть рівняння цієї реакції.

11.60. Назвіть усі відомі оксиди Нітрогену та охарактеризуйте їх кислотно-осно́вну природу.

11.61. Як добути нітроген (I) оксид? Яким простим способом можна виявити його присутність?

11.62. Яка просторова будова молекули N_2O, валентності та ступені окиснення атомів Нітрогену?

11.63. Нітроген (I) оксид, що утворюється при термічному розкладанні амоній нітрату, містить домішки NO та NO_2. Як можна позбутися цих домішок?

11.64. До 80 мл суміші азоту та нітроген (I) оксиду додали 80 мл водню. Після вибуху суміші і охолодження до початкової температури об'єм газів становив 128 мл. Визначте об'єми N_2 та N_2O у суміші до реакції.

11.65. Наведіть кілька рівнянь реакцій, в результаті яких утворюється нітроген (II) оксид. Як очистити цей газ від домішки нітроген (IV) оксиду, що часто міститься (чому?) у ньому?

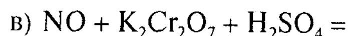
11.66. Опишіть електронну будову молекули нітроген (II) оксиду за методом МО. Чи властивий цій молекулі парамагнетизм?

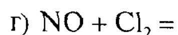
11.67. Користуючись методом МО, поясніть, яка молекула стійкіша: N_2 чи NO. Порівняйте за стійкістю з молекулою NO іони NO^+ та NO^-.

11.68. Складіть рівняння реакцій:

а) $NO + KMnO_4 =$

б) $NO + CrCl_2 + H_2O =$


в) $NO + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 =$


г) $NO + Cl_2 =$

д) $NO + CrO_3 + H_2O =$

е) $NO + MoCl_3 + H_2O =$

11.69. Як добути нітроген (IV) оксид? Яка просторова будова молекули NO_2? Оцініть валентні кути. В яких умовах і завдяки чому відбувається димеризація нітроген (IV) оксиду? Чи здатні до аналогічного перетворення інші оксиди Нітрогену?

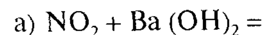
11.70. Змінюється чи ні просторова будова часточок від NO_2 до NO_2^-, від NO_2 до NO_2^+? Дайте необхідні пояснення.

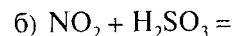
11.71. Як реагує NO_2 з водою (холодною, гарячою) та лугами? Напишіть рівняння реакцій. Чи може взаємодія привести до утворення єдиного продукту реакції? Якщо так, то за яких додаткових умов? Чи залежить від температури реакція нітроген (IV) оксиду з лугами?

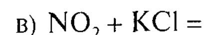
11.72. Які реакції відбуваються при пропусканні у водний розчин ферум (II) сульфату нітроген (II) оксиду, нітроген (IV) оксиду? Чи впливають відносні кількості реагентів на склад продуктів реакцій?

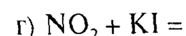
11.73. Використовуючи значення теплоти утворення NO та NO_2, наведені у додатку, і теплоти атомізації N_2 та O_2, які відповідно дорівнюють 945 та 494 кДж/моль, визначте енергію зв'язків Нітроген — Оксиген у вказаних оксидах. Чому ці зв'язки мають різну енергію?

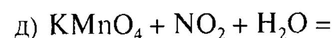
11.74. Складіть рівняння реакцій:

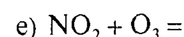

а) $NO_2 + Ba(OH)_2 =$


б) $NO_2 + H_2SO_3 =$


в) $NO_2 + KCl =$


г) $NO_2 + KI =$


д) $KMnO_4 + NO_2 + H_2O =$


е) $NO_2 + O_3 =$

11.75. Як можна добути N_2O_3 та N_2O_5? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

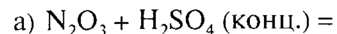
11.76. Яка будова нітроген (V) оксиду в газоподібному та у твердому станах?

11.77. Зіставте за силою нітритну та нітратну кислоти. Як можна пояснити відмінність сили цих кислот? Порівняйте сполуки за їх термічною стійкістю, напишіть рівняння термічного розкладання HNO_2 та HNO_3.

11.78. Лінійну чи кутову будову має нітрит-іон? Відповідь обгрунтуйте.

11.79. Яке середовище мають розбавлені водні розчини калій нітриту (нітрату), амоній нітриту (нітрату)? Відповідь обгрунтуйте.

11.80. Для оксидів нітрогену (III) та нітрогену (V), а також їхніх гідратів характерний прояв за певних умов слабких оснóвних властивостей. Враховуючи це, складіть такі рівняння реакцій в іонно-молекулярній формі:


а) $N_2O_3 + H_2SO_4$ (конц.) =

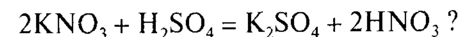
б) $N_2O_5 + HClO_4$ (конц.) =

в) $HNO_3 + SO_3 =$

г) $NO_2 + H_2SO_4$ (конц.) =

11.81. Що таке нітрозилсірчана кислота та як її добути? Охарактеризуйте хімічну природу цієї сполуки та її перетворення під дією води. Які інші назви вона ще має?

11.82. Як практично здійснити реакцію

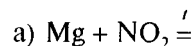

$$2KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HNO_3 \ ?$$

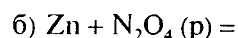
Які умови треба створити для цього? За яких умов: а) реакція взагалі не відбувається; б) замість середньої солі утворюється кисла?

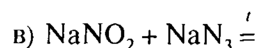
11.83. Назвіть дві відмінності хімічних властивостей між нітрат- та нітрит-іонами у водному розчині.

11.84. Як виявити нітрит-іони у розчині, що містить також нітрат-іони; нітрат-іони у розчині, що містить також нітрит-іони?

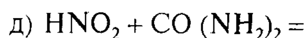
11.85. Складіть рівняння реакцій:


а) $Mg + NO_2 \overset{t}{=}$

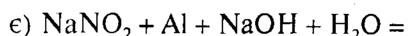

б) $Zn + N_2O_4\ (р) =$


в) $NaNO_2 + NaN_3 \overset{t}{=}$

г) $KNO_2 + FeSO_4 + H_2SO_4 =$


д) $HNO_2 + CO(NH_2)_2 =$

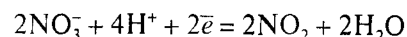
е) $NaNO_2 + KI + H_2SO_4 =$


є) $NaNO_2 + Al + NaOH + H_2O =$

11.86. Яка будова молекули азотної кислоти та нітрат-іона? Вкажіть або оцініть валентні кути та кратності зв'язків у цих часточках.

11.87. Як реагує азотна кислота з металами? Охарактеризуйте залежність складу продуктів її відновлення від концентрації кислоти та активності металу. Чи може така реакція відбуватися без виділення газу? Чи бувають випадки практичної відсутності взаємодії деяких досить активних металів з азотною кислотою? При позитивній відповіді дайте необхідні пояснення.

11.88. Зменшиться чи збільшиться редокс-потенціал напівреакції


$$2NO_3^- + 4H^+ + 2\bar{e} = 2NO_2 + 2H_2O$$

при підвищенні концентрації азотної кислоти? Як це вплине на окиснювальні властивості кислоти?

11.89. Спробуйте пояснити, чому концентрована азотна кислота відновлюється здебільшого до NO_2, а розбавлена — зазнає більш глибокого відновлення (в деяких випадках — аж до амонійних іонів).

11.90. Необхідно розчинити наважку металу в азотній кислоті. В якому випадку витратиться менше кислоти: при використанні концентрованої чи розбавленої? Відповідь

обґрунтуйте. Чи має значення те, який метал реагує з кислотою?

11.91. У три пробірки налили дуже розбавлений розчин азотної кислоти. У першу долили розчин лугу для нейтралізації кислоти, у другу — надлишок лугу. Потім в усі три пробірки всипали трохи цинкового порошку. Які хімічні реакції відбуватимуться? Напишіть хімічні рівняння. Чим можна пояснити різну взаємодію речовин у виготовлених реакційних сумішах?

11.92. Запропонуйте пояснення різної окиснювальної активності концентрованих азотної кислоти та водного розчину нітрату лужного або лужноземельного елемента.

11.93. Зробіть припущення щодо характеру взаємодії нітритної кислоти з металами. Чи буде HNO_2 в цих реакціях принципово відрізнятися від HNO_3?

11.94. Як розкладаються нітрати металічних елементів при нагріванні? Наведіть типові схеми розкладання цих солей. Як пояснити неоднакове розкладання сполук?

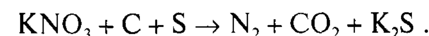
11.95. Чим можна пояснити те, що азотна кислота є менш термостійкою, ніж її солі, а серед солей найбільш термостійкі — нітрати лужних елементів?

11.96. Який із двох нітратів — KNO_3 чи $LiNO_3$, KNO_3 чи $Ca(NO_3)_2$ — повинен розкладатися при вищій температурі? Дайте необхідні пояснення, перевірте правильність відповіді, використавши довідкові дані.

11.97. Як розкладаються при нагріванні кристалогідрати $LiNO_3 \cdot 3H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$? Чому деякі нітрати вдається зневоднити без їх більш глибокого розкладання, а інші — ні?

11.98. Складіть рівняння реакцій термічного розкладання нітратів мангану (ІІ), феруму (ІІ), амонію. Як пояснити специфічний характер перетворень цих солей при нагріванні?

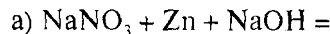
11.99. В деяких підручниках реакцію горіння вугілля та сірки в розплавленій селітрі записують так:

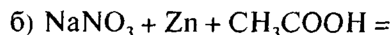

$$KNO_3 + C + S \rightarrow N_2 + CO_2 + K_2S\ .$$

Доберіть коефіцієнти, проаналізуйте, наскільки ця схема відповідає окисно-відновним властивостям речовин. Запропонуйте свій варіант рівняння реакції.

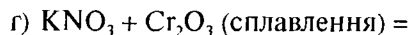
11.100. При тривалому зберіганні 100 мл 0,2 *М* розчину $NaNO_2$ у закритій півлітровій колбі вміст нітриту зменшився. Яка причина цього? Чи стабілізується склад розчину з часом? Скільки відсотків нітриту від його початкової кількості залишиться у розчині? Температура в лабораторії дорівнює 20 °С, а тиск — 100 кПа.

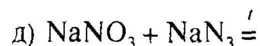
11.101. Складіть рівняння реакцій:

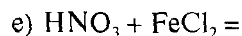

а) $NaNO_3 + Zn + NaOH =$

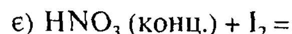

б) $NaNO_3 + Zn + CH_3COOH =$

в) $NaNO_3 + MnO_2 + KOH$ (сплавлення) =

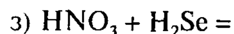

г) $KNO_3 + Cr_2O_3$ (сплавлення) =


д) $NaNO_3 + NaN_3 \overset{t}{=}$

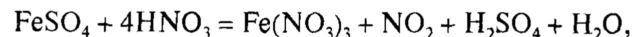

е) $HNO_3 + FeCl_2 =$


є) HNO_3 (конц.) + $I_2 =$

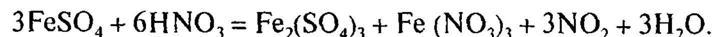
ж) HNO_3 (конц.) + $Cu_2S =$


з) $HNO_3 + H_2Se =$

11.102. У відповідь на питання: як окиснюється ферум (II) сульфат концентрованою азотною кислотою — один студент написав рівняння реакції


$$FeSO_4 + 4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO_2 + H_2SO_4 + H_2O,$$

а інший —


$$3FeSO_4 + 6HNO_3 = Fe_2(SO_4)_3 + Fe\,(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O.$$

Висловіть свою думку щодо цих відповідей. Яка відповідь, на Ваш погляд, є правильною? Наведіть необхідні обгрунтування.

11.103. Що таке царська горілка? Який її хімічний склад і властивості? Визначте роль кожного компонента в реакціях царської горілки з металами. Наведіть приклади відповідних хімічних рівнянь.

11.104. Охарактеризуйте відмінність хімічних властивостей NF_3 та NCl_3 і дайте необхідні обгрунтування.

11.105. Як реагують $NOCl$, NCl_3 та NO_2Cl з водою? Чому хімічна дія однієї з цих сполук у вказаній реакції відрізняється від дії двох інших? Охарактеризуйте хімічну природу кожного із хлоропохідних Нітрогену.

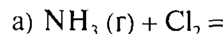
11.106. Наведіть кілька причин того, що галогеніди Нітрогену $NHal_5$ не існують.

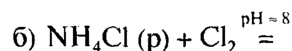
11.107. Запропонуйте можливу будову молекули NO_2F, враховуючи, що Нітроген не може утворювати п'яти ковалентних зв'язків.

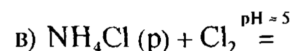
11.108. У чому подібність та відмінність катіонів NH_4^+ та NF_4^+? Як уявити утворення кожного з них із більш простих за складом часточок?

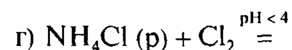
11.109. Що таке хлорамін та як його добути? Де застосовується ця сполука? Охарактеризуйте відношення хлораміну до води, кислот, лугів, а також окиснювально-відновні властивості. Відповідь проілюструйте рівняннями реакцій.

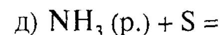
11.110. Складіть рівняння реакцій:

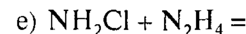

а) NH_3 (г) + $Cl_2 =$


б) NH_4Cl (р) + $Cl_2 \overset{pH \approx 8}{=}$


в) NH_4Cl (р) + $Cl_2 \overset{pH \approx 5}{=}$


г) NH_4Cl (р) + $Cl_2 \overset{pH < 4}{=}$


д) NH_3 (р.) + $S =$


е) $NH_2Cl + N_2H_4 =$

є) $NH_2Cl + NH_3 + NaOH =$

11.2. Фосфор

11.111. Перелічіть найважливіші природні сполуки Фосфору. Як добувають фосфор? Де фосфор застостовують?

11.112. Чи можна добути фосфор із фосфориту за способом, який використовують у промисловості, якщо: а) в шихту не добавляти кокс чи кварцовий пісок; б) замість коксу взяти, як відновник, активний метал? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

11.113. Які основні відмінності хімічних властивостей азоту та фосфору? Як їх можна пояснити?

11.114. Наведіть приклади хімічних реакцій, в яких фосфор є окисником, відновником, зазнає диспропорціонування.

11.115. Чому білий фосфор на відміну від червоного має кращу розчинність у різних розчинниках та вищу хімічну активність?

11.116. Для чого посуд, в якому виконували досліди з білим фосфором, треба після роботи витримувати певний час у розчині мідного купоросу? Як діють на білий фосфор розчини калій перманганату та аргентум нітрату? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

11.117. Як добути фосфін, виходячи із: а) фосфору; б) кальцій фосфіду? Напишіть рівняння реакцій.

11.118. Які ступені окиснення елементів у фосфіні? Перевірте відповідь, використавши таблицю електронегативностей елементів.

11.119. Зіставте донорні та відновні властивості аміаку та фосфіну, поясніть відмінності між сполуками для кожного випадку.

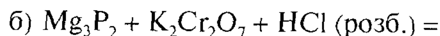
11.120. Чому настільки різною є розчинність аміаку та фосфіну у воді?

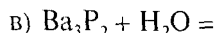
11.121. Як і за яких умов можна добути солі фосфонію? Чи можна приготувати водні розчини цих солей? Відповіді проілюструйте рівняннями реакцій.

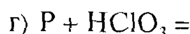
11.122. Напишіть рівняння реакцій аміаку та фосфіну з розчином купрум (II) сульфату. Поясніть різний характер хімічних перетворень.

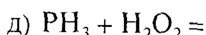
11.123. Складіть рівняння реакцій:

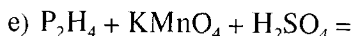
а) $P_4 + Ba(OH)_2 + H_2O =$


б) $Mg_3P_2 + K_2Cr_2O_7 + HCl$ (розб.) =


в) $Ba_3P_2 + H_2O =$


г) $P + HClO_3 =$


д) $PH_3 + H_2O_2 =$


е) $P_2H_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 =$

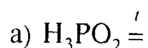
11.124. Алюміній фосфід здатний реагувати як з водою, так і з водними розчинами кислот та лугів. Напишіть кілька хімічних рівнянь.

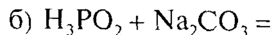
11.125. Як реагує фосфін із хлором? Що утворюється при пропусканні фосфіну через хлорну воду? Напишіть рівняння реакцій.

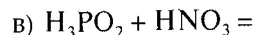
11.126. Яке координаційне число характерне для Фосфору в його оксогеновмісних сполуках? Як приклади використайте кислоти Фосфору з різними ступенями окиснення елемента.

11.127. Як із фосфору добути гіпофосфітну кислоту? Напишіть рівняння відповідних реакцій. Яка будова молекули та основність кислоти? Охарактеризуйте участь сполуки в окисно-відновних перетвореннях.

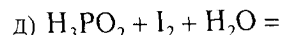
11.128. Складіть рівняння реакцій:


а) $H_3PO_2 \overset{t}{=}$


б) $H_3PO_2 + Na_2CO_3 =$


в) $H_3PO_2 + HNO_3 =$

г) $H_3PO_2 + FeCl_3 + H_2O =$


д) $H_3PO_2 + I_2 + H_2O =$

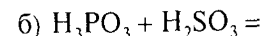
11.129. Наведіть істинні формули оксидів три- та п'ятивалентного Фосфору. Як пояснити те, що мономерні молекули для цих сполук нехарактерні?

11.130. Чи існує відмінність у взаємодії фосфор (III) оксиду з холодною та гарячою водою? Якщо так, то яка саме?

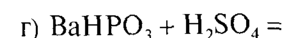
11.131. Яку основність має ортофосфітна кислота? Відповідь обгрунтуйте.

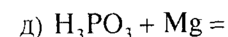
11.132. Складіть рівняння реакцій:

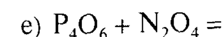
а) $H_3PO_3 \overset{t}{=}$


б) $H_3PO_3 + H_2SO_3 =$

в) $Na_2HPO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 =$


г) $BaHPO_3 + H_2SO_4 =$


д) $H_3PO_3 + Mg =$


е) $P_4O_6 + N_2O_4 =$

11.133. В одному з підручників є дані, що фосфор реагує при нагріванні з кальцій оксидом. Які можливі продукти такої взаємодії? Чи впливатиме на їх склад надлишок кожного реагента? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

11.134. Як можна пояснити те, що при реакції фосфор (V) оксиду з водою, навіть якщо останньої взяти надлишок, утворюється спочатку метафосфатна кислота і тільки з часом — ортофосфатна?

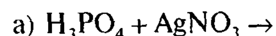
11.135. Домішки нижчих оксидів Фосфору в P_4O_{10} виявляють за допомогою розчину аргентум (I) нітрату. Які перетворення відбуваються при цьому? Напишіть рівняння реакцій.

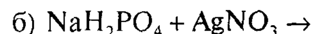
11.136. Завдяки яким властивостям фосфатний ангідрид може реагувати з чистими сірчаною, азотною та перхлоратною кислотами? Напишіть рівняння реакцій.

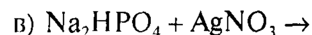
11.137. Чому HNO_3 є мономером, а HPO_3 існує лише у полімерних формах (яких)? Чи властива полімерна природа метафосфатам?

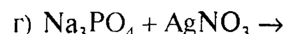
11.138. Які зміни в будові групи PO_4 (кути, довжина зв'язків) спостерігаються в ряду PO_4^{3-} — HPO_4^{2-} — $H_2PO_4^-$ — — H_3PO_4? Відповідь обгрунтуйте.

11.139. Що можна сказати про можливість (повноту перебігу) таких реакцій у водному розчині?


а) $H_3PO_4 + AgNO_3 \rightarrow$


б) $NaH_2PO_4 + AgNO_3 \rightarrow$


в) $Na_2HPO_4 + AgNO_3 \rightarrow$


г) $Na_3PO_4 + AgNO_3 \rightarrow$

Скористайтесь необхідними константами, наведеними у додатку.

11.140. Розчинність аргентум (I) ортофосфату становить $1{,}97 \cdot 10^{-4}$ г на 100 г води. Визначте добуток розчинності солі.

11.141. Як реагує ортофосфатна кислота з металами? Чи відрізняється вона за хімічною дією в цих перетвореннях від азотної кислоти? Дайте необхідні пояснення. Назвіть усі можливі варіанти взаємодії H_3PO_4 з металами та зробіть передбачення щодо повноти перетворень.

11.142. Як розпізнати мета-, ди- та ортофосфати у водному розчині? Чи можна таким самим способом розпізнати відповідні кислоти? Чи потрібно в останньому випадку створити додаткові умови?

11.143. Визначте стандартну ентальпію утворення кристалічного кальцій ортофосфату, якщо відомо, що при згорянні 12 г кальцію виділяється 191 кДж, при згорянні 6,2 г фосфору — 149 кДж, а при взаємодії 168 г кальцій оксиду із 142 г фосфор (V) оксиду — 872 кДж теплоти.

11.144. Як можна розпізнати простий і подвійний суперфосфат, подвійний суперфосфат і преципітат?

11.145. В якому масовому співвідношенні слід змішати амоній гідрогенфосфат та амоній дигідрогенфосфат, щоб суміш містила 59,7 % фосфор (V) оксиду за масою? Яка масова частка Нітрогену в цій суміші?

11.146. Як змінюється розчинність солей у такому ряду: $Ca_3(PO_4)_2$ — $CaHPO_4$ — $Ca(H_2PO_4)_2$? Як можна пояснити залежність розчинності цих сполук від їх складу? Чи залишиться залежність такою самою для: а) фосфатів інших металів; б) сульфатів; в) карбонатів?

11.147. Напишіть рівняння реакцій гідролізу NaH_2PO_4, Na_2HPO_4 та Na_3PO_4. Порівняйте інтенсивність гідролізу цих солей і дайте необхідні пояснення. Дайте оцінку середовища водного розчину кожного з наведених фосфатів. Які іонні рівноваги визначають pH розчину кожної солі?

11.148. Визнайте ступінь гідролізу натрій ортофосфату в 0,1 *M* розчині солі.

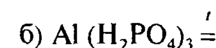
11.149. Як реагують дво- та тризаміщений фосфати кальцію з соляною та оцтовою кислотами? Напишіть рівняння відповідних реакцій. Однакові чи різні фосфоровмісні продукти цих перетворень? Дайте необхідні пояснення.

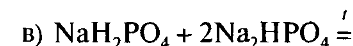
11.150. Як пояснити те, що реактивний натрій (калій) ортофосфат у деяких випадках виділяє при дії розбавлених сильних кислот трохи газу (якого?)? Чи можна чекати такого самого явища з реактивними гідроген- та дигідрогенфосфатами? Відповідь аргументуйте, напишіть рівняння реакції (реакцій).

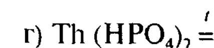
11.151. У довідниках формулу мінералу апатиту записують так: $Ca_5(PO_4)_3(OH,F)$. Що означає запис у других дужках формули?

11.152. Охарактеризуйте термічну стійкість середніх та кислих ортофосфатів. Складіть рівняння реакцій:

а) $CaHPO_4 \overset{t}{=}$


б) $Al\,(H_2PO_4)_3 \overset{t}{=}$


в) $NaH_2PO_4 + 2Na_2HPO_4 \overset{t}{=}$

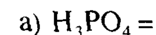

г) $Th\,(HPO_4)_2 \overset{t}{=}$

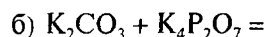
11.153. Які особливості термічного розкладання фосфатів амонію? Як розкладаються при нагріванні $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_3PO_4$, NH_4ZnPO_4, $NaNH_4HPO_4$, $(NH_4)_3Al(PO_4)_2$? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

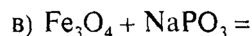
11.154. Молярна маса солі тривалентного елемента, яка походить від ортофосфатної кислоти, дорівнює 343 г/моль. При тривалому прожарюванні сіль втрачає 15,75% своєї маси. Визначте формулу солі і напишіть рівняння її повного термічного розкладання.

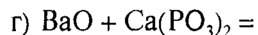
11.155. Розплавлені мета- та дифосфати лужних елементів здатні реагувати з оснóвними й амфотерними оксидами. Що відбувається при цьому, які часточки реагують одна з одною? Напишіть рівняння реакцій мета- та дифосфату калію з оксидами цинку і хрому (III).

11.156. Складіть рівняння реакцій, що відбуваються при нагріванні за відсутності води:


а) $H_3PO_4 =$


б) $K_2CO_3 + K_4P_2O_7 =$

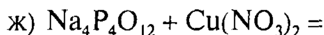

в) $Fe_3O_4 + NaPO_3 =$


г) $BaO + Ca(PO_3)_2 =$

д) $(NH_4)_2HPO_4 + Fe_2O_3 =$

е) H_3PO_4 (конц.) + $NaI =$

є) $K_2H_2P_2O_7 =$


ж) $Na_4P_4O_{12} + Cu(NO_3)_2 =$

11.157. Напишіть формули барій трифосфату, калій тетраметафосфату, натрій-амоній гідрогенфосфату, нікель (II) гіпофосфіту, кальцій фосфіту (середня сіль), магній дигідрогендифосфату.

11.158. Чому на початку нейтралізації дифосфатної кислоти лугом відразу утворюються дигідрогендифосфати, а не гідрогендифосфати?

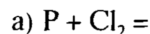
11.159. Чим відрізняється натрій тетраметафосфат від натрій тетрафосфату за складом і будовою?

11.160. Які типи фосфатів та які речовини використовують як компоненти мийних засобів? Які властивості названих речовин зумовлюють таке їх використання?

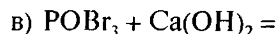
11.161. Назвіть відомі галогеніди Фосфору та охарактеризуйте їхню хімічну природу. Як реагують ці сполуки з водою? Напишіть кілька рівнянь реакцій.

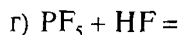
11.162. Подібні чи відмінні за хімічними властивостями нітроген (III) хлорид NCl_3 та фосфор (III) хлорид PCl_3? Чи можна те саме сказати про аналогічні фториди нітрогену та фосфору? Дайте аргументовану відповідь.

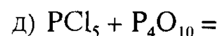
11.163. Складіть рівняння реакцій:

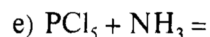

а) $P + Cl_2 =$

б) $PBr_3 + NaHCO_3 =$


в) $POBr_3 + Ca(OH)_2 =$


г) $PF_5 + HF =$


д) $PCl_5 + P_4O_{10} =$

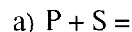

е) $PCl_5 + NH_3 =$

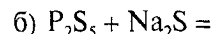
11.164. Охарактеризуйте будову пентахлориду та пентаброміду фосфору в твердому стані. Як пояснити відмінності в будові цих сполук?

11.165. З метою захисту емалі зубів у зубні пасти вводять як добавку натрій монофторофосфат. Напишіть формулу цієї сполуки. У чому полягає її захисна дія?

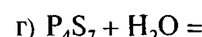
11.166. При реакції газоподібного фосфор трихлориду з хлором виділилося 92,6 кДж теплоти. Визначте, який об'єм хлору прореагував за нормальних умов. Вважайте, що тепловий ефект реакції не залежить від температури.

11.167. Складіть рівняння реакцій:


а) $P + S =$


б) $P_2S_5 + Na_2S =$

в) $(NH_4)_3PS_4 + HCl =$


г) $P_4S_7 + H_2O =$

11.168. Чому тритіофосфітна кислота на відміну від ортофосфітної є трьохосновною?

11.3. Арсен, Стибій, Бісмут

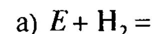
11.169. Які сполуки арсену, стибію, бісмуту зустрічаються в природі? Охарактеризуйте загальний спосіб добування арсену, стибію, бісмуту із названих природних сполук. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

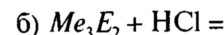
11.170. Як реагують арсен, стибій, бісмут з хлором і киснем? Напишіть рівняння реакцій та обгрунтуйте відмінності складу продуктів перетворень.

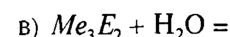
11.171. Охарактеризуйте відношення арсену, стибію, бісмуту до соляної, сірчаної та азотної кислот. Напишіть рівняння реакцій. Чому стибій, що стоїть у ряду напруг після водню, реагує з концентрованою соляною кислотою?

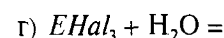
11.172. Арсен здатний розчинятися в гідроген пероксиді. Напишіть рівняння реакції.

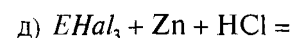
11.173. Взаємодією яких речовин можна добути арсин, стибін, бісмутин?


а) $E + H_2 =$


б) $Me_3E_2 + HCl =$


в) $Me_3E_2 + H_2O =$


г) $EHal_3 + H_2O =$


д) $EHal_3 + Zn + HCl =$

е) $[EH_4]Hal + NaOH =$

Відповідь обгрунтуйте, напишіть рівняння тих реакцій, що відбуваються з утворенням EH_3 (E — атом Арсену, Стибію чи Бісмуту; *Me* — атом лужноземельного елемента; *Hal* — атом галогену).

11.174. Охарактеризуйте термічну стійкість арсину, стибіну, бісмутину. Як використовується відповідна властивість сполук для визначення Арсену, Стибію, Бісмуту в різних речовинах?

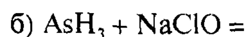
11.175. Які є способи розпізнавання арсенового та стибієвого «дзеркала», що утворюються на поверхні нагрітої скляної трубки, по якій переміщується арсин чи стибін?

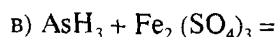
11.176. Визначте ступінь розкладання арсину, якщо за умов постійних температури та тиску об'єм газу з часом збільшився від 50 до 62 мл. Об'ємом твердого арсену та тиском його пари знехтуйте.

11.177. Чи існують солі арсонію? Як змінюється стійкість катіонів та здатність відповідних солей до гідролізу в ряду NH_4^+ — PH_4^+ — AsH_4^+?

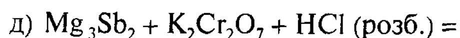
11.178. Складіть рівняння реакцій:

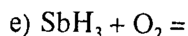
а) $AsH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 =$


б) $AsH_3 + NaClO =$

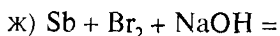

в) $AsH_3 + Fe_2(SO_4)_3 =$

г) $As + H_2SO_4$ (конц.) =


д) $Mg_3Sb_2 + K_2Cr_2O_7 + HCl$ (розб.) =


е) $SbH_3 + O_2 =$

є) $H_3[SbCl_6] + Zn =$


ж) $Sb + Br_2 + NaOH =$

11.179. У науковій літературі зустрічаються такі формули гідроксидів тривалентних елементів: $E(OH)_3$, H_3EO_3, HEO_2, $H_3E(OH)_6$, $HE(OH)_4$, $E_2O_3 \cdot xH_2O$. Які з них відповідають складу та хімічній природі гідроксидів арсену (III), стибію (III), бісмуту (III)?

11.180. Чи повинні відрізнятися за структурою оксиди арсену (III) та бісмуту (III)? Відповідь аргументуйте, наведіть в її підтвердження довідкові дані.

11.181. Як і чому змінюється кислотно-оснóвний характер оксидів та гідроксидів тривалентних елементів від арсену до бісмуту? Як можна розділити малорозчинні $Sb(OH)_3$ та $Bi(OH)_3$?

11.182. Суміш хлоридів стибію (III) та бісмуту масою 5 г після тривалого нагрівання при 300 °С у сухій атмосфері зменшилася у масі на 2 г. Який склад суміші у масових частках?

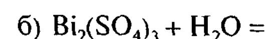
11.183. Чому розчини $SbCl_3$ та $Bi(NO_3)_3$ при розбавлянні водою стають каламутними? Як зробити їх знову прозорими, не відокремлюючи осадів?

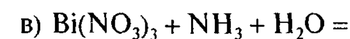
11.184. Яка із сполук гідролізує сильніше: $AsCl_3$ чи $BiCl_3$, $AsCl_3$ чи $NaAsO_2$, $NaAsO_2$ чи Na_3AsO_3, $SbCl_3$ чи $SbCl_5$? Відповідь аргументуйте.

11.185. Напишіть рівняння реакцій гідролізу трихлоридів арсену, стибію, бісмуту. Що спільного і що відмінного у перетвореннях цих сполук під дією води?

11.186. Складіть рівняння реакцій (для реакцій «в» та «г» напишіть усі варіанти):

а) $SbCl_3 + Na_2CO_3 + H_2O =$


б) $Bi_2(SO_4)_3 + H_2O =$


в) $Bi(NO_3)_3 + NH_3 + H_2O =$

г) $SbOCl + HCl$ (конц.) =

11.187. При нагріванні стибій (III) оксихлориду до 250 °С можна добути оснóвну сіль $Sb_4O_5Cl_2$, яка вище 320 °С перетворюється на стибій (III) оксид. Напишіть рівняння реакцій.

11.188. У лужному середовищі тривалентний Стибій окиснюється йодом, а у кислому — відбувається його зворотне перетворення. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

11.189. Які реакції відбуваються при доливанні до водного розчину бісмут нітрату розчину калій йодиду аж до його надлишку; при розбавлянні кінцевого розчину великою кількістю води? Напишіть рівняння реакцій.

11.190. Запропонуйте кілька способів добування бісмуту з бісмут нітрату.

11.191. Які форми оксигеновмісних аніонів Арсену (V) та Стибію (V) відомі? Зіставте їх з фосфатними іонами, знайдіть причини подібності та відмінності. Як впливають умови на склад арсенат- та стибат-іонів?

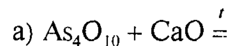
11.192. Назвіть якісні реакції на арсеніт- та арсенат-іони. За яких умов їх слід проводити?

11.193. Як розпізнати водні розчини калій арсенату та калій стибату? Відповідь доповніть рівняннями реакцій.

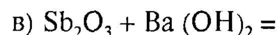
11.194. Натрій дигідрогенарсенат при нагріванні послідовно перетворюється на кислі солі ди- та триарсенатної кислот, а потім на метаарсенат. Напишіть рівняння реакцій.

11.195. Яка хімічна природа сполук складу SbO_2 та Sb_6O_{13}?

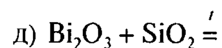
11.196. Складіть рівняння реакцій (для реакції «б» напишіть усі варіанти):

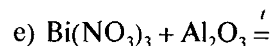

а) $As_4O_{10} + CaO \overset{t}{=}$

б) $NaH_2AsO_4 + KOH =$


в) $Sb_2O_3 + Ba(OH)_2 =$

г) $SbCl_3 + CH_3COONa + H_2O =$


д) $Bi_2O_3 + SiO_2 \overset{t}{=}$


е) $Bi(NO_3)_3 + Al_2O_3 \overset{t}{=}$

11.197. Цинкову пластинку масою 19,5 г занурили у розчин солі бісмуту. Через деякий час її маса збільшилася до 26,6 г. Скільки грамів бісмуту виділилося? Чим доводиться нехтувати при розв'язанні задачі?

11.198. Маємо суміш порошків арсену та бісмуту. Як з неї добути чисті арсен та бісмут?

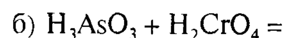
11.199. Згідно з однією методикою, калій гексагідроксостибат добувають нагріванням стибію з калій нітратом чи калій хлоратом при високій температурі з наступною обробкою продуктів реакції водою. Напишіть рівняння відповідних реакцій. Як можна перетворити цей стибат знову на стибій?

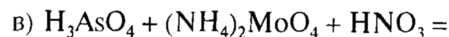
11.200. Наведіть приклади кількох реакцій, за допомогою яких можна добути натрій бісмутат. Охарактеризуйте перетворення солі під дією соляної, сірчаної й азотної кислот. Напишіть рівняння реакцій та поясніть особливості перетворень.

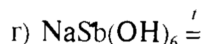
11.201. Чи можна добути амоній бісмутат? Дайте аргументовану відповідь.

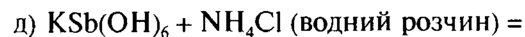
11.202. Складіть рівняння реакцій:

а) $CaHAsO_4 \overset{t}{=}$

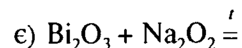

б) $H_3AsO_3 + H_2CrO_4 =$

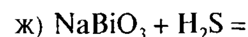

в) $H_3AsO_4 + (NH_4)_2MoO_4 + HNO_3 =$


г) $NaSb(OH)_6 \overset{t}{=}$

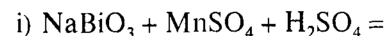

д) $KSb(OH)_6 + NH_4Cl$ (водний розчин) $=$

е) $KSb(OH)_6 + HCl =$


є) $Bi_2O_3 + Na_2O_2 \overset{t}{=}$


ж) $NaBiO_3 + H_2S =$

з) $Bi(OH)_3 + K_2S_2O_8 + KOH =$


і) $NaBiO_3 + MnSO_4 + H_2SO_4 =$

11.203. Чи утворюються сульфіди арсену при зливанні водних розчинів $AsCl_3$ та H_2S, $AsCl_3$ та $(NH_4)_2S$, $AsCl_3$ та $(NH_4)_2S_2$, $NaAsO_2$ та H_2S, H_3AsO_4 та H_2S, $NaAsO_2$ та $(NH_4)_2S$? Напишіть рівняння реакцій. Які умови необхідні для осадження з водного розчину сульфідів арсену? Наскільки треба виконувати ці умови при добуванні сульфідів стибію та бісмуту? Дайте обгрунтовану відповідь.

11.204. Один із способів розділення сполук Арсену та Стибію грунтується на пропусканні сірководню крізь розчин трихлоридів у концентрованій соляній кислоті. Спочатку осаджується сульфід лише одного з елементів. Після відфільтровування осаду і розбавляння розчину осаджують сірководнем сульфід іншого елемента. Дайте інтерпретацію тому, що відбувається. Поясніть дію концентраційного фактора на ці перетворення.

11.205. При взаємодії натрій арсенату з сірководнем у сильнокислому середовищі одночасно можуть відбуватися окисно-відновна та неокисно-відновна реакції. Напишіть відповідні хімічні рівняння.

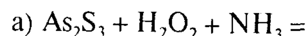
11.206. Порівняйте хімічні властивості сульфідів тривалентних арсену, стибію, бісмуту. Охарактеризуйте відношення сполук до кислот, лугів, сульфідів (дисульфідів) лужних елементів чи амонію. Відповідь проілюструйте рівняннями реакцій.

11.207. Суміш As_2S_3, Sb_2S_3 та Bi_2S_3 обробили надлишком розчину натрій сульфіду. Що залишиться в осаді, а що розчиниться? Який буде результат, якщо замість Na_2S взяти $(NH_4)_2S_2$?

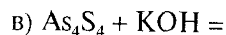
11.208. Одна з відмінностей хімічних властивостей сульфідів стибію та арсену полягає у тому, що перші розчиняються в концентрованій соляній кислоті, а другі — в розчині амоній карбонату. Напишіть рівняння реакцій.

11.209. Стибієве «дзеркало», що утворюється у приладі Марша при розкладанні стибіну, розчиняється у розчині амоній полісульфіду. Напишіть відповідне хімічне рівняння.

11.210. Складіть рівняння реакцій:

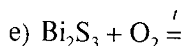

а) $As_2S_3 + H_2O_2 + NH_3 =$

б) $As_4S_4 + HNO_3$ (конц.) =


в) $As_4S_4 + KOH =$

г) $Sb_2S_3 + H_2SO_4$ (конц.) =

д) $NaSbS_2 + HCl =$


е) $Bi_2S_3 + O_2 \overset{t}{=}$

11.211. Як можна добути тіоарсеніти та тіоарсенати? Що відбувається при підкисленні розчинів цих сполук? Відповідь проілюструйте рівняннями реакцій.

11.212. Запропонуйте спосіб добування амоній тетратіоарсенату з ортоарсенату.

11.213. Як розрізнити жовті порошки сульфідів арсену (III) та арсену (V)? Наведіть рівняння хімічних реакцій.

11.214. Як добути Sb_2S_3 та Sb_2S_5? Як першу сполуку перетворити на другу, а другу — на першу? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Глава 12
p-ЕЛЕМЕНТИ IV ГРУПИ

Запитання, задачі і вправи

12.1. Карбон

12.1. Які мінерали Карбону найрозповсюдженіші у природі?

12.2. Які існують алотропні видозміни вуглецю? Чим зумовлюються відмінності фізико-хімічних властивостей цих речовин? Яка алотропна модифікація вуглецю є найстійкішою за стандартних умов?

12.3. Напишіть формулу електронної будови атома Карбону у незбудженому та збудженому станах. Які типи гібридизації характерні для Карбону?

12.4. Чому саме Карбон утворює різноманітні за складом, властивостями та будовою сполуки, які мають надзвичайно важливе значення у живій природі?

12.5. Які орбіталі атомів Карбону беруть участь у формуванні хімічних зв'язків у таких сполуках: CH_4, C_2H_4, C_2H_2, CF_4, CO, CO_2, CO_3^{2-}?

12.6. Як добувають і де застосовують активоване вугілля? Чим зумовлюється його висока адсорбційна здатність?

12.7. Як добувають штучні графіт та алмаз?

12.8. З точки зору методу МО молекула Карбону C_2 може існувати. Поясніть, чому на відміну від молекул N_2, O_2 тощо сполука з таким складом молекули у природі не зустрічається.

12.9. Дайте характеристику сполукам графіту. На які дві групи сполук доцільно розділити ці сполуки?

12.10. Які оксиди утворюються при взаємодії з киснем різних алотропних видозмін вуглецю?

12.11. Як добувають карбон (IV) оксид CO_2 у лабораторії та промисловості?

12.12. Скільки кубічних метрів карбон (IV) оксиду (приведеного до нормальних умов) можна добути при термічному розкладанні 12 т вапняку, який містить 5% домішок, якщо ступінь його розкладання становить 96 %?

12.13. Як записати молекулу карбон (IV) оксиду та іон CO_3^{2-} з точки зору методів ВЗ і МО?

12.14. Визначте парціальний тиск карбон (IV) оксиду, який необхідний для одержання 6%-го розчину його у воді при 15°C, якщо при цій самій температурі в 1 об'ємі води розчиняється 1 об'єм CO_2. Яке значення pH одержаного розчину (обчислення дисоціації вугільної кислоти проводити лише за першою стадією)?

12.15. Напишіть рівняння хімічних реакцій, які відбуваються при добуванні соди за аміачним способом. Чому таким способом не добувають калій гідрокарбонат?

12.16. Як виробляють соду із натрій сульфату? Напишіть рівняння хімічних реакцій.

12.17. Що таке «сухий лід»? Як його одержують та де використовують?

12.18. Поясніть, чому натрій карбонат плавиться без розкладання, кальцій карбонат розкладається при 820 °C, а аргентум (I) карбонат — при 275 °C. Чи буде така закономірність зберігатися для всіх *s*-, *p*- і *d*-металів?

12.19. Які рівноважні процеси відбуваються у водному розчині карбон (IV) оксиду? Як можна змістити ці рівноваги?

12.20. Напишіть реакції взаємодії карбон (IV) оксиду з недостатньою та надлишковою кількістю лугу в розчині.

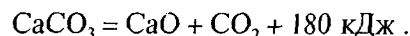
12.21. Визначте pH 0,1 *М* розчинів Na_2CO_3, $NaHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$ та NH_4HCO_3.

12.22. Чи можна для добування карбон (IV) оксиду в лабораторії діяти на мармур не соляною, а сірчаною або азотною кислотою?

12.23. Чому молекули карбон (IV) оксиду мають лінійну будову, а молекули сульфур (IV) оксиду — кутову?

12.24. Запропонуйте спосіб хімічного очищення карбон (IV) оксиду від сульфур (IV) оксиду.

12.25. Визначте теоретичну кількість вугілля, яку треба добавити до 10 т вапняку, що містить 5% домішок, для повного його розкладання, якщо тепловий ефект реакції розкладання 180 кДж:



$$CaCO_3 = CaO + CO_2 + 180\ кДж\ .$$

12.26. Скільки мілілітрів 7%-го розчину оксалатної кислоти треба взяти для повного окиснення 350 мл 0,15 н. сірчанокислого розчину калій перманганату? Вважайте, що густина розчину оксалатної кислоти дорівнює приблизно 1 г/см^3.

12.27. Напишіть формули речовин, які містять іони CO_3^{2-} в координаційній сфері комплексів.

12.28. В якій кількості води можна розчинити 1 г $PbCO_3$ та 0,5 г Ag_2CO_3?

12.29. Чи впливатиме на склад осаду при добуванні плюмбум (II) карбонату природа аніона розчинної солі плюмбуму (NO_3^-, CH_3COO^-) та природа осаджувача (K_2CO_3, $KHCO_3$), а також температура розчинів?

12.30. Як добути перкарбонати та де їх використовують?

12.31. Визначте об'єми карбон (IV) оксиду та аміаку, які потрібні для добування 15 т сечовини при температурі 20 °С і тиску 101,3 кПа.

12.32. Напишіть рівняння хімічних реакцій добування карбон (II) оксиду в лабораторії та промисловості. Де його використовують?

12.33. Поясніть будову молекули карбон (II) оксиду з точки зору методів МО та ВЗ.

12.34. Поясніть подібність фізичних властивостей (температур кипіння і плавлення, енергій зв'язку та між'ядерних відстаней) для карбон (II) оксиду й азоту.

12.35. Що таке водяний, генераторний і змішаний гази та як їх добувають?

12.36. Запропонуйте ефективні способи розділення азоту та карбон (II) оксиду.

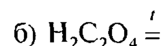
12.37. Визначте питому теплоту згоряння водяного газу (кДж/м^3) за стандартних умов. Об'ємний склад газу: 55% CO; 35% H_2, залишок — CO_2 і N_2.

12.38. Визначте енергію зв'язку в молекулі карбон (II) оксиду, якщо відома ентальпія утворення карбон (II) оксиду, ентальпія сублімації графіту та енергія дисоціації молекули кисню.

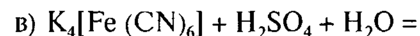
12.39. Поясніть, чому, незважаючи на більшу електронегативність Оксигену порівняно з Карбоном, негативний заряд в молекулі карбон (II) оксиду зосереджений на атомі Карбону.

12.40. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

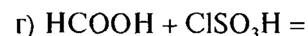
а) $HCOOH \overset{t}{=}$



б) $H_2C_2O_4 \overset{t}{=}$



в) $K_4[Fe(CN)_6] + H_2SO_4 + H_2O =$



г) $HCOOH + ClSO_3H =$

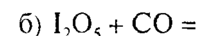
12.41. Скільки кубічних метрів карбон (II) оксиду (н.у.) та тонн натрій гідроксиду треба взяти для синтезу 15 т HCOONa (вихід становить 95 % теоретичного)?

12.42. Поясніть, з чим пов'язана висока токсичність карбон (II) оксиду.

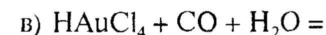
12.43. Чому карбон (II) оксид вважається несолетвірним оксидом? Один з методів його добування — розкладання мурашиної кислоти; до того ж карбон (II) оксид взаємодіє з натрій гідроксидом, утворюючи натрій форміат.

12.44. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $PbCl_2 + CO + H_2O =$

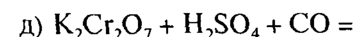


б) $I_2O_5 + CO =$

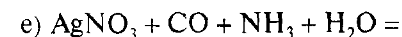


в) $HAuCl_4 + CO + H_2O =$

г) $KMnO_4 + H_2SO_4 + CO =$



д) $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + CO =$



е) $AgNO_3 + CO + NH_3 + H_2O =$

12.45. Яка хімічна природа фосгену? Напишіть рівняння хімічних реакцій його взаємодії з розчином лугу.

12.46. З чим пов'язана висока комплексоутворююча здатність карбон (II) оксиду? Чому вона значно вища, ніж у молекули азоту?

12.47. Що таке карбоніли металів та яка природа хімічного зв'язку в цих сполуках? Як їх добувають?

12.48. Наведіть основні способи синтезу карбонілів перехідних металів.

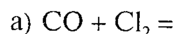
12.49. Якщо враховувати, що молекули карбон (II) оксиду є донорами, а метали – акцепторами електронних пар, то чому на атомах металів виявляється не негативний, а позитивний ефективний заряд.

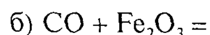
12.50. Які особливості структури молекул карбонілів Хрому, Мангану, Феруму, Нікелю та Кобальту?

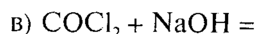
12.51. Запропонуйте способи очищення карбон (II) оксиду від домішок CO_2, H_2 і H_2O.

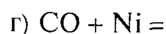
12.52. Як взаємодіють карбоніли металів з водою і кислотами? Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.

12.53. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

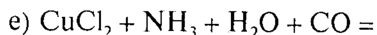

а) $CO + Cl_2 =$


б) $CO + Fe_2O_3 =$


в) $COCl_2 + NaOH =$


г) $CO + Ni =$

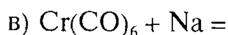
д) $CO + S =$

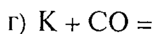

е) $CuCl_2 + NH_3 + H_2O + CO =$

12.54. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

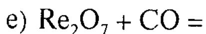
а) $Mn_2(CO)_{10} + Br_2 =$

б) $Mn_2(CO)_{10} + Na =$


в) $Cr(CO)_6 + Na =$


г) $K + CO =$

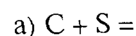
д) $NaOH + CO =$

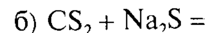

е) $Re_2O_7 + CO =$

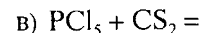
12.55. Наведіть приклади хімічних реакцій, в яких карбоніли металів є окисниками та відновниками.

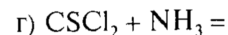
12.56. Як добувають та де використовують карбон (IV) сульфід? Які властивості цієї речовини?

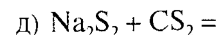
12.57. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

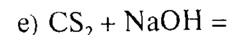

а) $C + S =$


б) $CS_2 + Na_2S =$


в) $PCl_5 + CS_2 =$

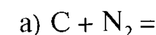

г) $CSCl_2 + NH_3 =$

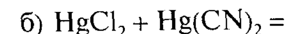

д) $Na_2S_2 + CS_2 =$

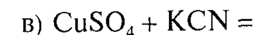

е) $CS_2 + NaOH =$

12.58. Які сполуки азоту та вуглецю утворюються при взаємодії: а) безпосередньо простих речовин? б) побічно? Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.

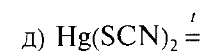
12.59. Напишіть рівняння хімічних реакцій:


а) $C + N_2 =$


б) $HgCl_2 + Hg(CN)_2 =$


в) $CuSO_4 + KCN =$

г) $AgCN \overset{t}{=}$


д) $Hg(SCN)_2 \overset{t}{=}$

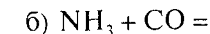
є) $HCN + O_2 =$

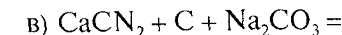
12.60. Чому ціан відносять до псевдогалогенів, а ціанід-іон — до псевдогалогенід-іонів?

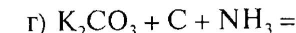
12.61. Як добувають ціановодневу кислоту та її солі? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

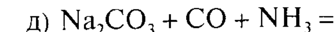
12.62. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $CH_4 + NH_3 + O_2 =$


б) $NH_3 + CO =$


в) $CaCN_2 + C + Na_2CO_3 =$


г) $K_2CO_3 + C + NH_3 =$


д) $Na_2CO_3 + CO + NH_3 =$

е) $NaNH_2 + C =$

12.63. Напишіть рівняння гідролізу ціанатів лужних металів.

12.64. Визначте pH 0,1 *M* розчину ціановодневої кислоти.

12.65. Визначте ступінь гідролізу 0,01 *M* розчину калій ціаніду KCN, якщо концентрація вільних ціанід-іонів дорівнює $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

12.66. Наведіть схему енергетичних рівнів МО ціанід-іона. Поясніть властивості цього іона як комплексоутворювача. Дайте порівняльну характеристику іонів CN^- і CO.

12.67. Поясніть, чому в ціанідних комплексах відбувається стабілізація нижчих ступенів окиснення металів.

12.68. Напишіть рівняння хімічних реакцій розчинення золота і срібла в розчині калій ціаніду. Чим можна замінити кисень?

12.69. Визначте ступінь гідролізу та pH 0,5 %-го розчину натрій ціаніду. Густину розчину вважайте рівною 1 г/см^3.

12.70. Як добувають дициан? Напишіть рівняння хімічних реакцій.

12.71. Скільки натрій ціаніду утворюється при переробці 5 т технічного кальцій ціанаміду, який містить 70% $CaCN_2$?

12.72. На чому грунтується використання кальцій ціанаміду в сільському господарстві? Напишіть рівняння хімічної реакції.

12.73. Поясніть, чому молекула $H — C \equiv N$ має лінійну будову.

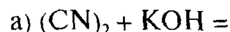
12.74. Приймаючи до уваги значення констант дисоціації карбонатної і ціанідної кислот, покажіть вплив вуглекислого газу повітря на водні розчини ціанідів лужних металів.

12.75. Як зміниться концентрація іонів водню в розчині HCN, якщо до її 0,5 *М* розчину долити рівний об'єм води? Що буде, якщо воду замінити рівним об'ємом 0,2%-го розчину KCN? Густина розчину дорівнює 1 г/см^3.

12.76. Напишіть рівняння хімічних реакцій добування ціанатів. Які таутомерні форми відомі для ціанатної кислоти?

12.77. Як добути фульмінатну кислоту та її солі? На прикладі фульмінатної кислоти поясніть відмінність таутомерії від ізомерії.

12.78. Напишіть рівняння хімічних реакцій:


а) $(CN)_2 + KOH =$

б) $CO(NH_2)_2 + KClO + KOH =$

в) $Ag(NCO)_2 + I_2 =$

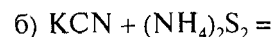
г) $H_2C_2O_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 =$

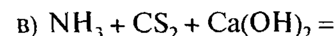
д) $HCOOK + KMnO_4 + H_2SO_4 =$

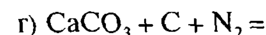
е) $C_6H_{12}O_6 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 =$

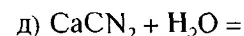
12.79. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $KCN + S =$


б) $KCN + (NH_4)_2S_2 =$


в) $NH_3 + CS_2 + Ca(OH)_2 =$


г) $CaCO_3 + C + N_2 =$

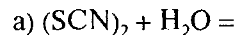

д) $CaCN_2 + H_2O =$

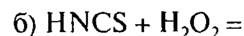
е) $AgCN + I_2 =$

12.80. Як можна одержати тіоціанати та тіоціанатну кислоту? Напишіть рівняння хімічних реакцій.

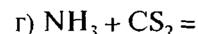
12.81. Запропонуйте способи добування тіоціану. Чому тіоціан, як і ціан, належить до псевдогалогенів?

12.82. Напишіть рівняння хімічних реакцій:


а) $(SCN)_2 + H_2O =$


б) $HNCS + H_2O_2 =$

в) $C_2H_5OH + KMnO_4 + H_2SO_4 =$


г) $NH_3 + CS_2 =$

д) $C_6H_{12}O_6 + [Ag(NH_3)_2OH] + NaOH =$

е) $Ag(SCN) + Br_2 =$

12.83. Як добувають селеноціанати? Чи можна таким чином добувати телуроціанати?

12.84. Напишіть рівняння хімічних реакцій добування галогенціанів. До якого класу неорганічних сполук належать ці речовини?

12.85. Визначте, скільки амонію та сірковуглецю треба взяти для одержання 1 т амоній роданіду, якщо вихід становить 92 % теоретичного.

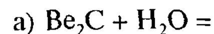
12.86. Визначте розчинність AgSCN (г/л), якщо відомо добуток розчинності цієї солі.

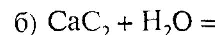
12.87. Як добувають галогенпохідні Карбону та де використовують ці сполуки?

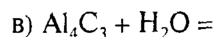
12.88. Наведіть відомі типи карбідів металів. Чи всі карбіди металів взаємодіють з водою? Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.

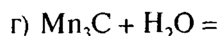
12.89. Чому при взаємодії з перехідними металами вуглець утворює нестехіометричні карбіди?

12.90. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

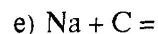

а) $Be_2C + H_2O =$


б) $CaC_2 + H_2O =$


в) $Al_4C_3 + H_2O =$


г) $Mn_3C + H_2O =$

д) $CaCO_3 + C =$


е) $Na + C =$

12.91. Чим відрізняються властивості і структура алюміній карбіду від вольфрам, кальцій та ніобій карбідів? Як діють кислоти на карбіди цих металів?

12.2. Силіцій

12.92. Які мінерали, що містять Силіцій, зустрічаються в природі? Як добувають силіцій у вільному стані?

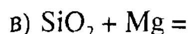
12.93. З якими простими і складними речовинами реагує силіцій? Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.

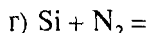
12.94. Охарактеризуйте силіциди металів, їх хімічні властивості і способи добування. Дайте порівняльну характеристику карбідів і силіцидів різних металів.

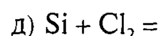
12.95. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

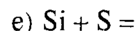
а) $Si + HNO_3 + HF =$

б) $Si + KOH + H_2O =$


в) $SiO_2 + Mg =$


г) $Si + N_2 =$


д) $Si + Cl_2 =$


е) $Si + S =$

12.96. Структура карборунду утворюється зі структури алмазу після заміни половини атомів Карбону атомами Силіцію. Як впливає ця заміна на властивості карборунду порівняно з алмазом (чи будуть змінюватися твердість, тугоплавкість та хімічна активність)?

12.97. Чому для Силіцію характерні сполуки зі зв'язками — Si — O — Si —, які не характерні для сполук Карбону?

12.98. Чи можна одержати для силіцію три алотропних відозміни, які характерні для вуглецю (алмаз, графіт, карбін)?

12.99. Чому силіцій розчинний у суміші фтороводневої та азотної кислот, але не розчинний у царській горілці?

12.100. Чому карбон (IV) оксид — газ, а силіцій (IV) оксид — тверда речовина?

12.101. Запропонуйте максимальну кількість способів перетворення силіцій (IV) оксиду на водорозчинні сполуки.

12.102. Оцініть термодинамічну можливість добування силіцію відновленням силіцій (IV) оксиду магнієм і цинком.

12.103. Що таке рідке скло, як його виробляють та де використовують?

12.104. Як зміниться ступінь гідролізу Na_2SiO_3 при доливанні до розчину хлориду амонію?

12.105. Що таке колоїдні розчини і як їх одержують? Як відрізнити істинні розчини від колоїдних?

12.106. Чому скло розчиняється в плавиковій кислоті та які реакції при цьому відбуваються?

12.107. Чому при дії на розчин силікату натрію соляною кислотою виділяються бульбашки газу? Який це газ?

12.108. Скільки кілограмів силіцію і який об'єм 32%-го розчину лугу (NaOH = 1,35 г/см^3) треба взяти для одержання 50 м^3 водню (t = 25 °C, p = 99,8 кПа).

12.109. Як виробляють віконне скло та яка його формула? Які типи скла випускає промисловість?

12.110. Де використовують кварцове скло? Поясніть, чому так легко утворюються скловидні форми силіцій (IV) оксиду.

12.111. Напишіть реакції гідролізу SiF_4 і $SiCl_4$. Дайте пояснення різній взаємодії цих речовин з водою.

12.112. З чим пов'язане зниження хімічної стійкості силанів порівняно з вуглеводнями? Яка максимальна кількість атомів силіцію міститься в молекулі силану?

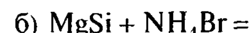
12.113. Чому фосфін кипить при температурі нижчій, ніж аміак, а силан — при більш високій, ніж метан?

12.114. Оцініть термодинамічні можливості синтезу CH_4 та SiH_4 із простих речовин.

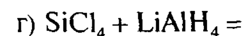
12.115. Чи можна одержати аналоги ненасичених вуглеводнів для силіцію?

12.116. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

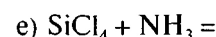
а) $Mg_2Si + H_2SO_4$ (розб.) =


б) $MgSi + NH_4Br =$

в) $SiO + NaOH =$


г) $SiCl_4 + LiAlH_4 =$

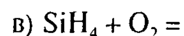
д) $CaSi + CH_3COOH$ (льод.) =

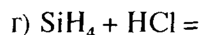

е) $SiCl_4 + NH_3 =$

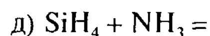
12.117. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

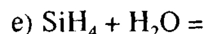
а) $SiHBr_3 + Mg =$

б) $SiH_3I + Na =$

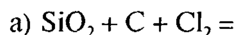

в) $SiH_4 + O_2 =$

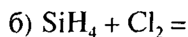

г) $SiH_4 + HCl =$

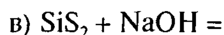

д) $SiH_4 + NH_3 =$


е) $SiH_4 + H_2O =$

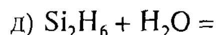
12.118. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

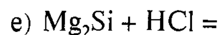

а) $SiO_2 + C + Cl_2 =$


б) $SiH_4 + Cl_2 =$


в) $SiS_2 + NaOH =$

г) $Na_2SiO_3 + K_2MoO_4 + HNO_3 =$


д) $Si_2H_6 + H_2O =$


е) $Mg_2Si + HCl =$

12.3. Германій, Станум, Плюмбум

12.119. Напишіть формули електронної структури атомів Карбону, Силіцію, Германію, Стануму, Плюмбуму. Які ступені окиснення характерні для цих елементів? Як змінюється стійкість різних ступенів окиснення у ряду C — Pb і чому?

12.120. В чому виявляється вторинна періодичність для елементів у ряду C — Si — Ge — Sn — Pb?

12.121. У вигляді яких мінералів зустрічаються в природі Германій, Станум, Плюмбум? Як ці елементи добувають у вільному стані?

12.122. Які алотропні видозміни характерні для германію, олова і свинцю?

12.123. В яких кислотах (або сумішах кислот) можна розчинити германій, олово, свинець?

12.124. Напишіть рівняння реакцій взаємодії германію, олова та свинцю з розчинами лугів.

12.125. Як з точки зору зонної теорії пояснити те, що алмаз є діелектриком, силіцій і германій — напівпровідниками, а олово і свинець — металами?

12.126. Які домішки слід добавити до силіцію і германію для виробництва напівпровідників *n*- або *p*-типу?

12.127. Як змінюються окисно-відновні властивості простих речовин у ряду C — Pb?

12.128. Як змінюються координаційні числа, які характерні для елементів у ряду C — Pb, та в їхніх сполуках? Наведіть приклади.

12.129. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $Ge + NaOH + H_2O_2 =$

б) $Sn + KOH + H_2O =$

в) $Pb + KOH + H_2O =$

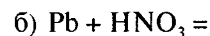
г) $Ge + HNO_3 + HCl =$

д) $Sn + HNO_3$ (конц.) =

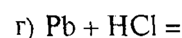
е) $Sn + HNO_3$ (розб.) =

12.130. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $Sn + HNO_3 + HCl =$


б) $Pb + HNO_3 =$

в) $Pb + H_2SO_4$ (конц.) =


г) $Pb + HCl =$

д) $Sn + HCl =$

е) $Ge + NaOH + NaClO_3 =$

12.131. Чи відбувається практично до кінця витиснення оловом свинцю із розчинів його солей? (Використайте таблицю значень стандартних електродних потенціалів.)

12.132. У промисловості частину олова добувають регенерацією білої жерсті (промислові відходи, консервні банки тощо). Запропонуйте кілька способів регенерації олова. Напишіть рівняння хімічних реакцій. Який метод найчастіше використовують у промисловості?

12.133. Суміш свинцю та олова нагріли в концентрованій азотній кислоті. Після завершення реакції осад виділили, висушили й прожарили. Який склад осаду? Що знаходиться в розчині? Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.

12.134. Що таке α- і β-олов'яні кислоти та як їх добувають? У чому їхня відмінність між собою?

12.135. Які оксиди утворюються при взаємодії германію, олова і свинцю з киснем повітря?

12.136. Чому станум (II) оксид не можна одержати при температурі, вищої від певної, навіть якщо процес зневоднення гідроксиду проводити в інертній атмосфері?

12.137. Як пояснити деяке підсилення кислотних властивостей при переході від силіцієвої кислоти до германієвої?

12.138. Як відділити германій (IV) оксид від плюмбум (IV) оксиду? Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.

12.139. Як довести, що PbO_2 — оксид, а BaO_2 — пероксид?

12.140. Визначте pH суспензії плюмбум (II) гідроксиду.

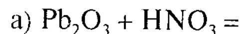
12.141. Визначте розчинність (г/л) плюмбум (II) гідроксиду.

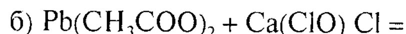
12.142. Чи випаде в осад плюмбум (II) гідроксид, якщо до 120 мл 0,1 н. розчину плюмбум (II) нітрату долити 120 мл 0,05 н. розчину аміаку?

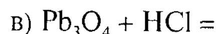
12.143. Одержання металічного свинцю в промисловості ведуть за схемою PbS — PbO — Pb. Напишіть рівняння хімічних реакцій. Скільки свинцю можна одержати з 100 т руди, яка містить 96 % PbS? Вихід продукту становить 95 % теоретичного.

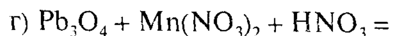
12.144. В якому середовищі легше відбуваються процеси окиснення *E* (II) — *E* (IV) та відновлення *E* (IV) — *E* (II) (*E* — Ge, Sn, Pb)? Наведіть відповідні приклади.

12.145. Напишіть рівняння хімічних реакцій:


а) $Pb_2O_3 + HNO_3 =$


б) $Pb(CH_3COO)_2 + Ca(ClO)Cl =$

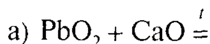

в) $Pb_3O_4 + HCl =$

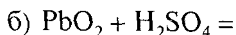

г) $Pb_3O_4 + Mn(NO_3)_2 + HNO_3 =$

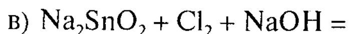
д) $Pb_2O_3 + KI + H_2SO_4 =$

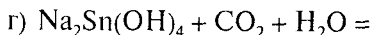
е) $PbO_2 + Cr(NO_3)_3 + HNO_3 =$

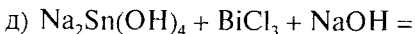
12.146. Напишіть рівняння хімічних реакцій:


а) $PbO_2 + CaO \overset{t}{=}$


б) $PbO_2 + H_2SO_4 =$


в) $Na_2SnO_2 + Cl_2 + NaOH =$


г) $Na_2Sn(OH)_4 + CO_2 + H_2O =$


д) $Na_2Sn(OH)_4 + BiCl_3 + NaOH =$

е) $Pb(NO_3)_2 + KOH + K_2S_2O_8 =$

12.147. Напишіть рівняння хімічних реакцій, які відбуваються під час заряджання та розряджання свинцевих акумуляторів. Поясніть, чим акумулятори відрізняються від хімічних джерел струму.

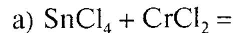
12.148. Як довести наявність Плюмбуму з різним ступенем окиснення в Pb_2O_3 та Pb_3O_4?

12.149. Які тетрагалогеніди утворюються безпосередньою взаємодією германію, олова та свинцю з галогенами? Яку хімічну природу мають ці сполуки?

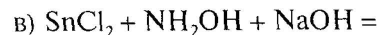
12.150. Чому ECl_2 — тверді сполуки, а ECl_4 — рідкі (*E* — Ge, Sn, Pb)?

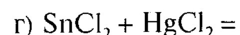
12.151. Чому при взаємодії олова з соляною кислотою утворюється $SnCl_2$, а не $SnCl_4$?

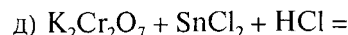
12.152. Напишіть рівняння хімічних реакцій:


а) $SnCl_4 + CrCl_2 =$

б) $SnCl_2 + KClO_3 + HCl =$


в) $SnCl_2 + NH_2OH + NaOH =$


г) $SnCl_2 + HgCl_2 =$

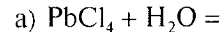

д) $K_2Cr_2O_7 + SnCl_2 + HCl =$

е) $SnCl_4 + Na_2CO_3 + H_2O =$

12.153. Яка речовина буде більш гідролізованою у водному розчині: $SnCl_2$ або Na_2SnO_2? Na_2SnO_2 або Na_2SnO_3?

12.154. Напишіть рівняння реакцій взаємодії калій йодиду з плюмбум (II) нітратом.

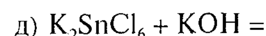
12.155. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

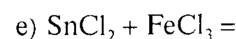

а) $PbCl_4 + H_2O =$

б) $Na_2PbCl_6 + H_2O =$

в) $SnCl_2 + N_2H_4 + NaOH =$

г) $SnCl_2 + KNO_2 + HCl =$


д) $K_2SnCl_6 + KOH =$


е) $SnCl_2 + FeCl_3 =$

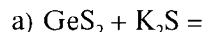
12.156. Які солі можна добути з германій (IV), станум (IV) і плюмбум (IV) оксидів? Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.

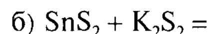
12.157. Як добути сульфіди і дисульфіди германію, стануму і плюмбуму? Які властивості цих сполук?

12.158. Чи розчинні сульфіди і дисульфіди елементів підгрупи германію в концентрованих та розбавлених кислотах (HCl, H_2SO_4, HNO_3)? Напишіть рівняння хімічних реакцій.

12.159. Чи взаємодіють сульфіди і дисульфіди германію та стануму з розчином амоній сульфіду? Як будуть взаємодіяти ці речовини з розчином амоній полісульфіду?

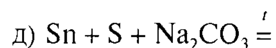
12.160. Напишіть рівняння хімічних реакцій:


а) $GeS_2 + K_2S =$


б) $SnS_2 + K_2S_2 =$

в) $K_2SnS_3 + HCl =$

г) $H_2SnCl_6 + H_2S =$


д) $Sn + S + Na_2CO_3 \overset{t}{=}$

е) $SnCl_2 + NH_4VO_3 + HCl =$

12.161. Поясніть, чому серед комплексних галогенідів силіцію стійкими є тільки фториди, германію — фториди і хлориди, стануму — всі галогеніди.

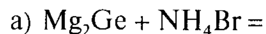
12.162. При сплавлянні свинцю з магнієм утворюється інтерметалічна сполука, масова частка магнію в якій становить 19 %. Визначте формулу цієї сполуки.

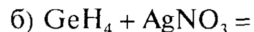
12.163. Які є способи добування германоводнів? Яка максимальна кількість атомів германію може входити до складу молекул цих сполук?

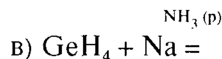
12.164. Які відомі сполуки Стануму і Плюмбуму з Гідрогеном та як вони утворюються? Порівняйте стійкість водневих сполук у ряду C — Pb.

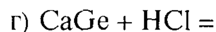
12.165. Чи можна одержати тверді розчини германію в силіції, а силіцію — в свинці?

12.166. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

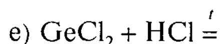

а) $Mg_2Ge + NH_4Br =$


б) $GeH_4 + AgNO_3 =$

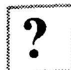

в) $GeH_4 + Na \overset{NH_3\,(р)}{=}$


г) $CaGe + HCl =$

д) $(GeH_2)_n \overset{t}{=}$


е) $GeCl_2 + HCl \overset{t}{=}$

Глава 13
p-ЕЛЕМЕНТИ III ГРУПИ



Запитання, задачі і вправи

13.1. Бор

13.1. Які мінерали Бору найрозповсюдженіші у природі? Як добувають бор у вільному стані? Яке практичне застосування бору та його сполук?

13.2. Який ізотоп Бору і чому використовують при роботі ядерних реакторів?

13.3. З якими простими сполуками реагує бор? Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.

13.4. Наведіть приклади різного типу боридів металів. Чи завжди зберігаються валентні співвідношення у цих сполуках?

13.5. Як перевести бор у водорозчинні сполуки?

13.6. Поясніть парамагнетизм молекули бору B_2 за допомогою методу МО. Чи можна пояснити це явище за допомогою методу ВЗ?

13.7. В чому полягає подібність хімічних властивостей бору і силіцію? В яких сполуках ця подібність найбільша і як це пояснити?

13.8. Як добувають карбіди бору та які властивості мають ці сполуки?

13.9. Чому бор за своїми властивостями дуже відмінний від інших елементів цієї підгрупи?

13.10. Напишіть рівняння реакції добування борно-етилового ефіру. Де застосовують сполуки подібного типу?

13.11. Напишіть рівняння гідролізу фториду (BF_3) та хлориду (BCl_3) бору. З чим пов'язане різне відношення цих сполук до води?

13.12. Чому бор оксид легко розчиняється в плавиковій кислоті і не розчиняється в соляній кислоті?

13.13. Які кислоти характерні для бору? Які солі борних кислот найчастіше використовують у лабораторії?

13.14. Що відбувається при нагріванні ортоборатної кислоти? Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.

13.15. Що відбувається при нейтралізації розчину ортоборатної кислоти розчином натрій гідроксиду? Сіль якої кислоти утворюється внаслідок такої взаємодії?

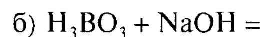
13.16. Визначте pH 0,1 M розчину ортоборатної кислоти у воді.

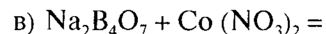
13.17. Напишіть рівняння хімічних реакцій добування пероксидних сполук бору.

13.18. Які іони можуть знаходитися в розбавленому розчині натрій тетраборату?

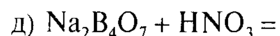
13.19. Напишіть рівняння хімічних реакцій (для реакції «б» напишіть усі варіанти):

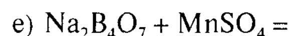
а) $B_2O_3 + K_2MoO_4 + HNO_3 =$


б) $H_3BO_3 + NaOH =$


в) $Na_2B_4O_7 + Co(NO_3)_2 =$

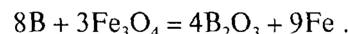
г) $B + HNO_3 =$


д) $Na_2B_4O_7 + HNO_3 =$


е) $Na_2B_4O_7 + MnSO_4 =$

13.20. Яке координаційне число характерне для Бору в його сполуках? Відповідь обгрунтуйте.

13.21. Визначте тепловий ефект реакції

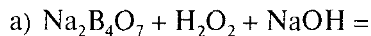

$$8B + 3Fe_3O_4 = 4B_2O_3 + 9Fe\ .$$

Вважати, що тепловий ефект реакції не залежить від температури.

13.22. Визначте теплоту утворення бор оксиду, якщо при взаємодії 50 г бору з киснем виділилося 2912,48 кДж теплоти.

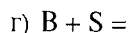
13.23. Яку максимальну кількість $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ можна одержати, якщо перекристалізувати 100 г цієї солі, охолоджуючи розчин від 60 до 10 °C? Розчинність її при 60 °C дорівнює 16,65%, при 10 °C — 1,76 % в перерахунку на безводну сіль.

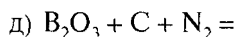
13.24. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

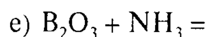

а) $Na_2B_4O_7 + H_2O_2 + NaOH =$

б) $B + H_2O_2 + KOH =$

в) $H_3BO_3 + H_2SO_4 + C_2H_5OH =$


г) $B + S =$

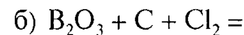

д) $B_2O_3 + C + N_2 =$


е) $B_2O_3 + NH_3 =$

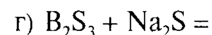
13.25. Напишіть формули «білої сажі» і боразону. Чим відрізняються ці сполуки? Як їх добувають та де використовують?

13.26. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

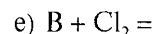
а) $B_2O_3 + CaF_2 + H_2SO_4 =$


б) $B_2O_3 + C + Cl_2 =$

в) $BF_3 + K_2CO_3 + H_2O =$


г) $B_2S_3 + Na_2S =$

д) $KBF_4 + Na =$


е) $B + Cl_2 =$

13.27. Поясніть, чому існує молекула бор хлориду BCl_3, але немає молекули BH_3.

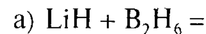
13.28. Напишіть рівняння реакцій добування бороводнів. Охарактеризуйте їх властивості. За якою реакцією можна одержати чистий диборан?

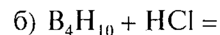
13.29. Як відбувається хімічний зв'язок у молекулі диборану B_2H_6? Який хімічний зв'язок називають трицентровим? Як на це питання можна дати відповідь з точки зору методів ВЗ та МО?

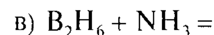
13.30. Які сполуки називаються електрондефіцитними та які властивості для них характерні?

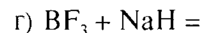
13.31. Напишіть рівняння взаємодії бороводнів з водою.

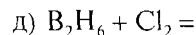
13.32. Напишіть рівняння хімічних реакцій:


а) $LiH + B_2H_6 =$


б) $B_4H_{10} + HCl =$


в) $B_2H_6 + NH_3 =$


г) $BF_3 + NaH =$


д) $B_2H_6 + Cl_2 =$

е) $B_2H_6 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 =$

13.33. Що таке неорганічний бензол і як його одержують?

13.34. Як одержати $Li[BH_4]$ та де його використовують? Чи можна таким способом одержати $Na[BH_4]$?

13.35. Яку структуру мають тверді $Li[BH_4]$ та $Be[BH_4]_2$? Чи існують іони, які відповідають цим сполукам?

13.36. Напишіть рівняння реакції взаємодії $Na[BH_4]$ з водою.

13.2. Алюміній

13.37. Які мінерали Алюмінію найрозповсюдженіші у природі? Які з них використовують для добування алюмінію?

13.38. Які сплави алюмінію знайшли більш широке застосування в техніці? Чим це зумовлено?

13.39. В чому суть алюмотермії? Які метали можна одержати алюмотермічним способом?

13.40. Чому алюміній, незважаючи на його високу хімічну активність, стійкий на повітрі? Як змінюються властивості алюмінію після нанесення на його поверхню невеликої кількості розчину $Hg(NO_3)_2$ і чому? Напишіть відповідні хімічні реакції.

13.41. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $Al + C =$

б) $Al + HCl =$

в) $Al + NaOH =$

г) $Fe_3O_4 + Al =$

д) $Al + S =$

е) $Al_2O_3 + C + Cl_2 =$

13.42. З якими кислотами взаємодіє алюміній? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

13.43. Чому алюміній розчиняється в концентрованих розчинах амоній хлориду та натрій карбонату?

13.44. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $Al_4C_3 + H_2O =$

б) $Al(NO_3)_3 + Na_2S + H_2O =$

в) $KAlO_2 + NH_4Cl + H_2O =$

г) $AlCl_3 + NaOH$ (надлишок) $=$

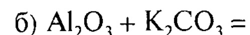
д) $Al(NO_3)_3 + NH_3 \cdot H_2O =$

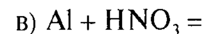
е) $Al_2O_3 + K_2CO_3 =$

13.45. Для перетворення на водорозчинні сполуки алюміній оксид піддають кислому або лужному плавленню. Опишіть ці процеси.

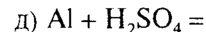
13.46. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $Al_2O_3 + Na_2S_2O_7 =$


б) $Al_2O_3 + K_2CO_3 =$

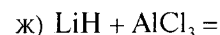

в) $Al + HNO_3 =$

г) $K_3Al(OH)_6 + CO_2 =$

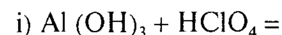

д) $Al + H_2SO_4 =$

е) $Li\,[BH_4] + AlCl_3 =$

є) $Al_2\,(SO_4)_3 + CH_3COONa + H_2O =$


ж) $LiH + AlCl_3 =$

з) $Al\,(OH)\,SO_4 =$


і) $Al\,(OH)_3 + HClO_4 =$

13.47. Що таке лазер і який принцип його дії? Які сполуки алюмінію використовують для виробництва лазерів?

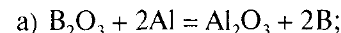
13.48. Що таке цеоліти і де їх використовують?

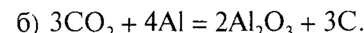
13.49. Який склад ультрамарину та як його добувають?

13.50. Чому безводний хлорид алюмінію знаходиться у вигляді димерних молекул? Як уявити структуру Al_2Cl_6?

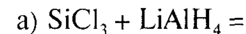
13.51. Як пояснити різку відмінність властивостей при переході від Бору до Алюмінію? Чи є подібність в хімічних властивостях цих елементів? Якщо є, то в чому вона виявляється?

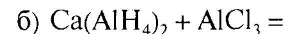
13.52. Визначте можливість перебігу таких реакцій за стандартних умов:

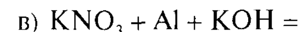

а) $B_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2B;$

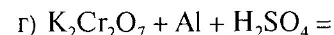

б) $3CO_2 + 4Al = 2Al_2O_3 + 3C.$

13.53. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

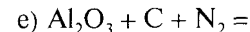

а) $SiCl_3 + LiAlH_4 =$


б) $Ca(AlH_4)_2 + AlCl_3 =$


в) $KNO_3 + Al + KOH =$


г) $K_2Cr_2O_7 + Al + H_2SO_4 =$

д) $AlN + HCl =$


е) $Al_2O_3 + C + N_2 =$

13.54. В чому виявляється відмінність між водневими сполуками Бору і Алюмінію? Поясніть природу хімічних зв'язків, які сприяють полімеризації AlH_3.

13.55. Чому безводний алюміній хлорид «димить» на повітрі?

13.56. Чому у водних розчинах не можна одержати алюміній сульфід і карбонат? Чи можна взагалі одержати ці сполуки?

13.57. Чи можна добути безводні солі нагріванням на повітрі $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$? Відповідь обгрунтуйте.

13.58. Які координаційні сполуки Алюмінію найбільш відомі та які координаційні числа характерні для Алюмінію у цих сполуках? Наведіть приклади.

13.59. Визначте, скільки грамів металічного алюмінію, який містить 2% неметалічних домішок, необхідно взяти для одержання 1000 л водню за нормальних умов.

13.60. Визначте, яка кількість алюмокалієвого галуну виділиться з 1000 г насиченого розчину при охолодженні його від 90 до 0 °С, якщо розчинність алюмокалієвого галуну при цих температурах відповідно дорівнює 51,5 і 3,1 г в перерахунку на безводну сіль.

13.3. Галій, Індій, Талій

13.61. Галій, Індій і Талій — розсіяні елементи. Де вони знаходяться у природі та як їх добувають?

13.62. Поясніть, чому в ряду елементів B-Al-Ga-In-Tl іонізаційні потенціали і радіуси атомів змінюються не так закономірно, як у ряду лужних металів.

13.63. Як можна пояснити стійкість сполук талію із ступенем окиснення +1?

13.64. Деякі сполуки Талію (I) нагадують за своїми властивостями аналогічні сполуки Палладію (II). В чому полягає ця подібність та як її пояснити?

13.65. Чому властивості сполук Талію (I) нагадують властивості сполук лужних металів?

13.66. Як реагують галій, індій і талій з кислотами? Напишіть рівняння хімічних реакцій.

13.67. Поясніть нерівномірну зміну кислотно-лужних властивостей оксидів та гідроксидів елементів у ряду B — Tl.

13.68. Сульфіди яких *p*-елементів III групи можна одержати у розчині, а яких — не можна? Напишіть рівняння всіх реакцій.

13.69. Які координаційні числа характерні для Галію, Індію і Талію в їхніх сполуках? Наведіть відповідні приклади.

13.70. Яку будову має іон $[Tl_2Cl_9]^{-3}$ та яке координаційне число має Талій у цій сполуці?

13.71. Як одержують та які властивості мають галій, індій і талій нітриди?

13.72. Як одержати галій й індій фосфіди? Які важливі електричні властивості вони мають?

13.73. Поясніть різку відмінність температур плавлення галій (III) фториду та галій (III) хлориду (відповідно 1000 і 78 °С).

13.74. Поясніть, чому одновалентні похідні Бору, Алюмінію, Галію та Індію стійкіші при високих температурах.

13.75. Розчинність TlI при 20 °С дорівнює $6 \cdot 10^{-3}$ г на 100 г води. Визначте добуток розчинності цієї солі.

13.76. Виходячи із значень стандартних електродних потенціалів, визначте, чи може $Tl_2(SO_4)_3$ окиснити: а) HCl; б) HBr; в) HI; г) H_2O_2; д) H_2S. Напишіть відповідні рівняння реакцій.

13.77. Визначте розчинність (г/л) Tl_2CrO_4, якщо добуток розчинності цієї солі відомий.

13.78. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $Ga + KOH + H_2O =$

б) $Ga + HNO_3$ (30 %-й розчин) =

в) $In + HNO_3$ (розб.) =

г) $GaCl_3 + LiH =$

д) $Ga + NH_4OH + H_2O =$

е) $In + HNO_3$ (конц.) =

13.79. Поясніть природу сполук $TlCl_2$, Tl_5Cl_9 і TlI_3.

13.80. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $Tl_2SO_4 + KOH + Br_2 =$

б) $TlCl + NaOCl =$

в) $Tl + HNO_3$ (конц.) =

г) $Tl + HNO_3$ (розб.) =

д) $Tl + H_2O =$

е) $TlNO_3 \overset{t}{=}$

13.81. Які водневі сполуки відомі для Галію, Індію і Талію? Як їх одержують? Напишіть рівняння хімічних реакцій.

Глава 14

s-ЕЛЕМЕНТИ II ГРУПИ (Берилій, Магній, лужноземельні елементи)

Запитання, задачі і вправи

14.1. Охарактеризуйте поширеність *s*-елементів II групи в природі. Назвіть кілька найважливіших мінералів кожного елемента та вкажіть їхній хімічний склад.

14.2. Один з мінералів, що містить Берилій, має у своєму складі також Силіцій (25,4 мас.%) та Оксиген. Яка формула мінералу?

14.3. Якими способами можна добути берилій, магній, лужноземельні метали? Вкажіть умови перебігу хімічних перетворень та напишіть рівняння реакцій.

14.4. Один із способів добування кальцію полягає у прожарюванні суміші кальцій карбонату та алюмінію із створенням на кінцевій стадії вакууму та температури 1200 °С (метал відганяють з реакційного простору). Зробіть прогноз можливих хімічних перетворень залежно від стехіометрії реакційної суміші, напишіть відповідні хімічні рівняння.

14.5. Напишіть рівняння реакцій, що відбуваються при електролізі магній хлориду: а) в розплаві солі; б) у водному розчині солі.

14.6. В яких галузях техніки застосовують берилій, магній та їхні сплави з іншими металами? Де використовують лужноземельні метали?

14.7. Охарактеризуйте, як реагують берилій і магній з водою, кислотами та лугами. Напишіть рівняння відповідних реакцій. Зіставте хімічну поведінку названих металів з такою лужноземельних металів.

14.8. Зробіть прогноз щодо взаємодії радію з водою та кислотами. З яким елементом Радій має найбільшу подібність за хімічними властивостями?

14.9. Магній повільно реагує з водою, насиченою вуглекислим газом, розчиняючись у ній. Напишіть рівняння цієї реакції. Що має відбуватися з берилієм та лужноземельними металами в аналогічних умовах?

14.10. Запропонуйте не менше двох різних способів розділення суміші порошків берилію та магнію.

14.11. Який імовірний склад «плівки», що утворюється на поверхні металічного кальцію при його контактуванні з повітрям? Чи покриваються на повітрі «плівками» хімічних сполук (якщо так, то яких саме?) берилій, магній, стронцій, барій? Які умови мають бути створені для зберігання лужноземельних металів?

14.12. Як можна добути магній нітрид та кальцій гідрид? Як реагують ці сполуки з водою та кислотами? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

14.13. Що спільного і що відмінного у хімічних властивостях берилію та алюмінію? Яка основна причина подібності відповідних елементів?

14.14. Як розділити суміш гідроксидів берилію та алюмінію? Напишіть рівняння реакцій.

14.15. Охарактеризуйте зміну розчинності у воді та кислотно-оснóвної природи гідроксидів елементів у ряду В — Ra. Дайте пояснення такій зміні властивостей.

14.16. Чи можна добути гідроксиди *s*-елементів II групи (якщо так, то які?): а) реакцією металу з водою? б) реакцією оксиду елемента з водою? в) реакціями обміну в розчині за участю натрій гідроксиду (аміаку)? Дайте обгрунтовану відповідь.

14.17. Поясніть, чому магній гідроксид розчиняється у концентрованому розчині амоній хлориду. Чи зміниться результат, якщо замість хлориду взяти амоній сульфат (нітрат), замість магній гідроксиду — берилій гідроксид?

14.18. Охарактеризуйте здатність катіонів *s*-елементів II групи до гідролізу. Як можна пояснити відмінність у відповідних властивостях катіонів?

14.19. Зіставте відношення сполук магнію до води у ряду $MgCl_2$ — MgS — Mg_3P_2. Поясніть закономірність, що спостерігається у цьому ряду.

14.20. Відомо, що при нагріванні водного розчину берилату лужного елемента виділяється осад, а при нагріванні розчину берилій хлориду цього не спостерігається. Дайте необхідні пояснення.

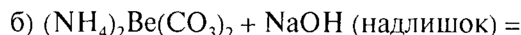
14.21. Охарактеризуйте особливості будови твердого берилій хлориду (безводна сіль). Подібним чи відмінним від берилій хлориду за будовою є магній хлорид та алюміній хлорид? Відповідь аргументуйте.

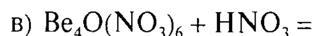
14.22. Як розділити суміш карбонатів берилію та магнію? Запропонуйте два різних способи.

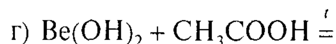
14.23. Чи відрізняються одна від одної реакції нітратів берилію, магнію, кальцію з натрій карбонатом у водному розчині? Напишіть рівняння реакцій. Що відбудеться при додаванні до розчину $Be(NO_3)_2$ надлишку амоній карбонату?

14.24. Складіть рівняння реакцій:

а) $BeSO_4 + NaF$ (надлишок) =


б) $(NH_4)_2Be(CO_3)_2 + NaOH$ (надлишок) =


в) $Be_4O(NO_3)_6 + HNO_3 =$


г) $Be(OH)_2 + CH_3COOH \overset{t}{=}$

14.25. Опишіть склад гідратованих катіонів Берилію та Магнію, а також схильність солей цих елементів до утворення кристалогідратів.

14.26. Що таке магнезіальний цемент і як його можна добути?

14.27. Термічне розкладання гексагідрату магній хлориду відбувається у кілька стадій, одна з яких пов'язана з частковим гідролізом солі за участю кристалізаційної води. Напишіть рівняння можливих стадій розкладання кристалогідрату.

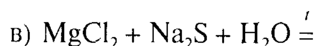
14.28. Безводний магній хлорид можна добути нагріванням кристалогідрату лише в струмені хлороводню або в присутності деяких галогенангідридів (наприклад, сульфурил хлориду). Яка роль другої речовини у кожному випадку?

14.29. В одному із довідників зазначено, що при нагріванні безводного магній хлориду на повітрі при 300 °С спостерігається повільне виділення хлору. У твердому залишку міститься суміш оксиду та оксихлориду магнію. Напишіть рівняння реакцій.

14.30. Складіть рівняння реакцій:

а) $MgSO_4 + Na_2HPO_4 + NH_3 =$

б) $MgSO_4 + C \overset{t}{=}$


в) $MgCl_2 + Na_2S + H_2O \overset{t}{=}$

г) $NH_4MgPO_4 \overset{t}{=}$

14.31. Що таке гашене, негашене, хлорне та натронне вапно? Як добувають кожну з цих речовин?

14.32. Запропонуйте спосіб контролю за ходом процесу обпалення вапняку та якістю (чистотою) продукту, що добувають.

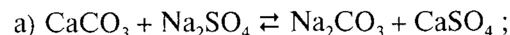
14.33. Визначте, при якому значенні pH починається осадження стронцій гідроксиду із 0,1 *М* розчину стронцій хлориду.

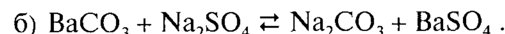
14.34. Обчисліть температури розкладання карбонатів магнію, кальцію і барію, при яких тиск газу, що виділяється, досягає 101,3 кПа. Залежністю ентальпії та ентропії від температури знехтуйте.

14.35. Порівняйте за розчинністю у воді сульфати, оксалати, хромати лужноземельних елементів. У чому можна розчинити ці солі? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

14.36. Що таке гіпс? Як відбувається його термічне розкладання? Де застосовують один із продуктів розкладання та яка властивість речовини використовується при цьому?

14.37. Враховуючи значення добутку розчинності солей, визначте, в який бік зміщена кожна рівновага:


а) $CaCO_3 + Na_2SO_4 \rightleftarrows Na_2CO_3 + CaSO_4$;


б) $BaCO_3 + Na_2SO_4 \rightleftarrows Na_2CO_3 + BaSO_4$.

14.38. У двох склянках без етикеток знаходяться сульфати барію та кальцію. Як розпізнати ці речовини?

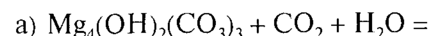
14.39. Напишіть рівняння двох різних реакцій, за допомогою яких можна перетворити кальцій гідрогенкарбонат на кальцій карбонат.

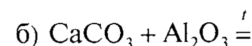
14.40. Охарактеризуйте здатність лужноземельних елементів до утворення осно́вних солей. Наведіть приклади та дайте необхідні пояснення.

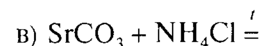
14.41. Як із суміші порошків карбонату та сульфату кальцію добути: а) чистий сульфат? б) чистий карбонат? Складіть план експериментів, виберіть умови їх проведення, що забезпечать максимальний вихід кінцевих речовин.

14.42. Назвіть нерозчинні солі Радію. З солями якого елемента вони найбільш подібні за розчинністю?

14.43. Складіть рівняння реакцій:


а) $Mg_4(OH)_2(CO_3)_3 + CO_2 + H_2O =$


б) $CaCO_3 + Al_2O_3 \overset{t}{=}$


в) $SrCO_3 + NH_4Cl \overset{t}{=}$

г) $BaCO_3 + C \overset{t}{=}$

14.44. Охарактеризуйте хімічну поведінку нітратів *s*-елементів II групи при нагріванні, напишіть рівняння реакцій термічного розкладання цих солей.

14.45. Як розпізнати розчини хлоридів кальцію, стронцію та барію, що містяться у склянках без написів, не використовуючи хімічні реактиви?

14.46. Запропонуйте спосіб розділення оксидів магнію та кальцію з наступним добуванням чистих сполук цих елементів.

14.47. Як із суміші нітратів берилію та кальцію добути будь-які чисті сполуки елементів, якщо хімічних реактивів немає, а є лише вода?

14.48. Запропонуйте два способи добування чистого магній сульфату із відповідного реактиву, де є домішка берилій сульфату.

14.49. Які сполуки *s*-елементів II групи використовують як осушники? На чому ґрунтується застосування кожної з них?

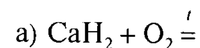
14.50. Що таке цемент та як його добувають? Які хімічні перетворення відбуваються при твердінні цементного розчину?

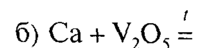
14.51. Барій оксид раніше використовували для добування гідроген пероксиду. Яку роль виконував барій оксид у цьому процесі?

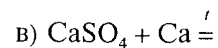
14.52. Як реагує барій пероксид із концентрованою та розбавленою соляною кислотою? Напишіть рівняння реакцій.

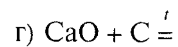
14.53. Охарактеризуйте здатність *s*-елементів II групи до комплексоутворення. Наведіть приклади комплексних сполук цих елементів.

14.54. Складіть рівняння реакцій:

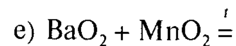

а) $CaH_2 + O_2 \overset{t}{=}$

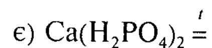

б) $Ca + V_2O_5 \overset{t}{=}$


в) $CaSO_4 + Ca \overset{t}{=}$


г) $CaO + C \overset{t}{=}$

д) $BaSO_4 + C \overset{t}{=}$


е) $BaO_2 + MnO_2 \overset{t}{=}$


є) $Ca(H_2PO_4)_2 \overset{t}{=}$

ж) $BaSO_4 + H_2SO_4$ (конц.) =

14.55. Що таке твердість води? Які сполуки та іони надають воді твердості?

14.56. Яка твердість води називається тимчасовою, а яка — постійною? Назвіть сполуки та іони, що зумовлюють кожний вид твердості.

14.57. Чому у твердій воді застосування мила неефективне?

14.58. Внаслідок тимчасової чи постійної твердості води з'являється накип при її кип'ятінні? Який хімічний склад накипу?

14.59. Назвіть хімічні способи усунення тимчасової та загальної твердості води. Відповідь проілюструйте відповідними рівняннями реакцій.

14.60. Чи можна усунути тимчасову чи загальну твердість води добавлянням вапна, натрій ортофосфату, кальцинованої або питної соди, натрій сульфату, розчину аміаку? Дайте необхідні роз'яснення.

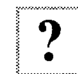
14.61. Воду з високою твердістю частково заморозили, лід відділили та розтопили його. Чи матиме твердість вода, добута в такий спосіб? Відповідь обґрунтуйте.

14.62. У чому полягає іонообмінний спосіб усунення твердості води?

14.63. Що таке зворотний осмос? Чи можна використати його для усунення твердості води?

Глава 15

s-ЕЛЕМЕНТИ І ГРУПИ (лужні метали)



Запитання, задачі і вправи

15.1. Назвіть основні мінерали лужних металів, які зустрічаються у природі. Як добувають лужні метали у вільному стані?

15.2. Вміст Натрію і Калію в земній корі приблизно однаковий. Чому ж родовища, багаті солями натрію, зустрічаються набагато частіше, ніж ті, що містять калійні солі?

15.3. Охарактеризуйте електронну будову атомів лужних металів. Чому їм не властиво бути центральними атомами в координаційних сполуках?

15.4. Чому для створення фотоелементів найчастіше використовують цезій і рубідій?

15.5. В який колір забарвлюють полум'я сполуки лужних металів?

15.6. Чому літій на відміну від натрію та калію не зберігають під шаром гасу?

15.7. Охарактеризуйте фізичні і хімічні властивості лужних металів.

15.8. Назвіть основні відмінності хімічних властивостей літію від властивостей інших лужних металів. Яка основна причина цих відмінностей?

15.9. Із сполуками якого двовалентного металу мають подібність сполуки літію? Поясніть причину цієї подібності.

15.10. Як добути оксиди лужних металів? Чи можна їх добути при безпосередній взаємодії металів з киснем? Напишіть рівняння хімічних реакцій.

15.11. Які субоксиди відомі для лужних металів? Для яких саме металів їх можна добути та які вони мають властивості?

15.12. Як одержують гідриди лужних металів та які їхні властивості? Який тип хімічного зв'язку характерний для цих сполук?

15.13. Потенціали виділення лужних металів з розплавів їхніх солей закономірно збільшуються від літію до цезію. Чому ця закономірність не спостерігається у водних розчинах їхніх солей?

15.14. Що відбувається при розчинені лужних металів у рідкому аміаку?

15.15. Як одержують гідроксиди лужних металів та які властивості цих сполук?

15.16. Чому натрій гідроксид називають «каустичною содою»?

15.17. Чому розчини лугів руйнують скляний посуд?

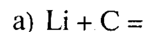
15.18. Який склад має оксиліт та де його використовують? Напишіть рівняння хімічних реакцій.

15.19. З якого матеріалу треба виготовляти тиглі, щоб у них можна було розплавляти луги?

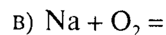
15.20. Як одержують озоніди лужних металів? Чи для всіх лужних металів можна одержати сполуки такого складу?

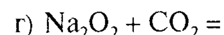
15.21. Який тип хімічного зв'язку в сполуках K_2O, K_2O_2, KO_2 і KO_3 та яка будова цих сполук?

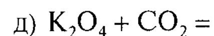
15.22. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

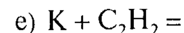

а) $Li + C =$

б) $KOH + O_3 =$


в) $Na + O_2 =$


г) $Na_2O_2 + CO_2 =$


д) $K_2O_4 + CO_2 =$

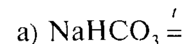

е) $K + C_2H_2 =$

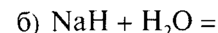
15.23. Наведіть приклади малорозчинних солей лужних металів. Чи можна використовувати ці солі для визначення лужних металів?

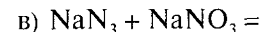
15.24. Поясніть, чому більшість солей літію і натрію утворюють кристалогідрати, а солі калію, рубідію і цезію найчастіше безводні.

15.25. Поясніть, чому з фторидів лужних металів найменш розчинний LiF, а з перхлоратів — $RbClO_4$ і $CsClO_4$.

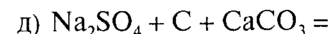
15.26. Напишіть рівняння хімічних реакцій:


а) $NaHCO_3 \stackrel{t}{=}$


б) $NaH + H_2O =$


в) $NaN_3 + NaNO_3 =$

г) $NaNO_3 \stackrel{t}{=}$


д) $Na_2SO_4 + C + CaCO_3 =$

е) $Na_3N + H_2O =$

15.27. Як одержують натрій карбонат в промисловості? Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.

15.28. Які сполуки називають кальцинованою, питною та кристалічною содою? Де їх використовують?

15.29. Чи можна одержати калій карбонат аміачним способом аналогічно натрій карбонату? Як у промисловості одержують цю сполуку?

15.30. Поясніть, чому найстійкішим із нітридів лужних металів є літій нітрид.

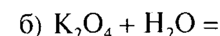
15.31. Як одержують карбіди лужних металів? Який склад вони мають та які їхні хімічні властивості?

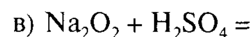
15.32. Як одержують нітриди лужних металів та які їхні властивості? Чи існують аміди та іміди лужних металів?

15.33. Чому при нагріванні металічний натрій здатний витісняти калій з його солей?

15.34. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

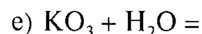
а) $Na_2O_2 + Na \stackrel{t}{=}$


б) $K_2O_4 + H_2O =$


в) $Na_2O_2 + H_2SO_4 =$

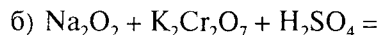
г) $Na_2O_2 + KI + H_2SO_4 =$

д) $Na_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 =$

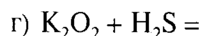

е) $KO_3 + H_2O =$

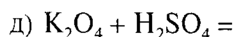
15.35. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $KO_3 + KI + H_2SO_4 =$


б) $Na_2O_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 =$

в) $K_2O_4 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 =$


г) $K_2O_2 + H_2S =$


д) $K_2O_4 + H_2SO_4 =$

е) $Na_2O_2 + N_2H_4 + H_2SO_4 =$

15.36. Наведіть характеристику координаційних сполук лужних металів. Які саме координаційні сполуки для них найхарактерніші?

15.37. Як одержують графітиди лужних металів і які їхні властивості?

Глава 16

р-ЕЛЕМЕНТИ VIII ГРУПИ (благородні гази)

Запитання, задачі і вправи

16.1. Як було доведено одноатомність молекул благородних газів?

16.2. Назвіть основні джерела благородних газів у природі та способи їх добування.

16.3. Який стан благородних газів називають металоподібним? Поясніть, чому він виникає.

16.4. Що таке клатратні сполуки? Які клатратні сполуки благородних газів можна одержати?

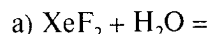
16.5. Які сполуки утворюють криптон, ксенон і радон з фтором при їхній безпосередній взаємодії? Які властивості цих сполук?

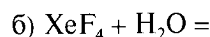
16.6. Назвіть сполуки Ксенону і Криптону, які містять у своєму складі Оксиген. Які їхні властивості? Напишіть відповідні рівняння хімічних реакцій.

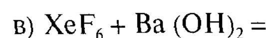
16.7. Поясніть, чому хімія сполук Ксенону багатша, ніж сполук Криптону і Радону.

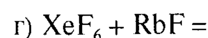
16.8. Поясніть природу хімічного зв'язку та будову молекул XeF_2, XeF_4, XeF_6, XeF_8 та XeO_4.

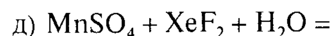
16.9. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

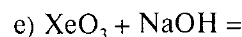

а) $XeF_2 + H_2O =$


б) $XeF_4 + H_2O =$


в) $XeF_6 + Ba(OH)_2 =$

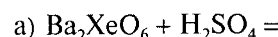

г) $XeF_6 + RbF =$

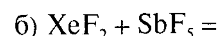

д) $MnSO_4 + XeF_2 + H_2O =$

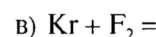

е) $XeO_3 + NaOH =$

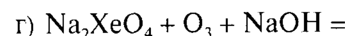
16.10. Як пояснити утворення хімічної сполуки при взаємодії Хе з PtF_6? Коли і чому вперше була проведена ця реакція?

16.11. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

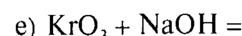

а) $Ba_2XeO_6 + H_2SO_4 =$


б) $XeF_2 + SbF_5 =$


в) $Kr + F_2 =$


г) $Na_2XeO_4 + O_3 + NaOH =$

д) $MnSO_4 + Na_4XeO_6 + H_2O =$


е) $KrO_3 + NaOH =$

16.12. Які сполуки називаються фторуючими агентами та де їх використовують? Поясніть, чому, використовуючи розчин KrF_2 у HF, можна досить легко одержати PrF_4, а за допомогою фтору таку сполуку одержати не можна.

16.13. Поясніть з точки зору методів ВЗ та МО, чи можливе існування таких часточок: HeH, HeH^+, HeF, He^{2+}.

III

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ. ХІМІЯ *d*- ТА *f*-ЕЛЕМЕНТІВ

Глава 17

d-ЕЛЕМЕНТИ VII ГРУПИ (елементи підгрупи Мангану)

Запитання, задачі і вправи

17.1. У вигляді яких сполук Манган та Реній зустрічаються у природі? Як добувати ці метали у вільному стані? Напишіть рівняння хімічних реакцій.

17.2. Які руди містять домішки Ренію і як їх вилучають?

17.3. Як добувають метали мангану та ренію? Назвіть галузі їх застосування.

17.4. Як добувають технецій? Чому у природі немає стабільних ізотопів цього елемента?

17.5. Яка електронна будова атомів Мангану, Технецію та Ренію? Які ступені окиснення можуть мати ці елементи в сполуках? Наведіть приклади.

17.6. Який валентний стан є найбільш термодинамічно-стабільним для Мангану? Чому в природних мінералах Манган знаходиться в іншому валентному стані?

17.7. Порівняйте зміну іонних радіусів та потенціалів іонізації у ряду Mn — Tc — Re.

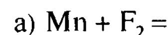
17.8. Які координаційні числа характерні для Мангану, Технецію та Ренію в їхніх сполуках?

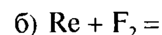
17.9. З яким елементом — Манганом чи Ренієм має найбільшу подібність Технецій і чому?

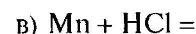
17.10. З якими простими речовинами безпосередньо взаємодіють елементи підгрупи мангану? Які сполуки при цьому утворюються? Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.

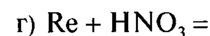
17.11. Які місця займають Манган, Технецій та Реній у ряду стандартних електродних потенціалів? З якими кислотами вони взаємодіють? Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.

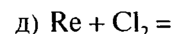
17.12. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а)  $Mn + F_2 =$

б)  $Re + F_2 =$

в)  $Mn + HCl =$

г)  $Re + HNO_3 =$

д)  $Re + Cl_2 =$

е) $Mn + HNO_3 =$

17.13. Поясніть, чому активність металів від мангану до ренію зменшується. Чи змінюється аналогічно потенціал іонізації?

17.14. Перші потенціали іонізації для Мангану, Технецію і Ренію досить близькі. Чому манган розчинюється в кислотах-неокисниках з виділенням водню, а технецій та реній — ні?

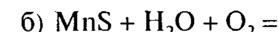
17.15. Як змінюються кислотно-оснóвні властивості оксидів та гідроксидів мангану від Mn^{2+} до Mn^{+7}?

17.16. Напишіть усі можливі рівняння реакцій добування манган (II) оксиду та гідроксиду.

17.17. Поясніть, чому багато сполук Mn^{2+} подібні до аналогічних сполук Mg^{2+}.

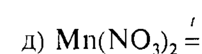
17.18. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $MnCl_2 + NaOH + Br_2 =$

б)  $MnS + H_2O + O_2 =$

в) $MnCO_3 \overset{t}{=}$

г) $MnC_2O_3 \overset{t}{=}$

д)  $Mn(NO_3)_2 \overset{t}{=}$

е) $MnO_2 + H_2SO_4$ (конц.) =

17.19. Чи стійкі на повітрі у вологому стані такі сполуки: $MnSO_4$, $Mn(NO_3)_2$, $Mn(OH)_2$, $MnCO_3$, MnS, $MnCl_2$?

17.20. Чому солі Mn^{2+} забарвлені у слабко-рожевий колір?

17.21. Чому координаційні сполуки Mn^{2+} менш стійкі порівняно з координаційними сполуками подальших елементів — від Fe^{2+} до Cu^{2+}?

17.22. Які координаційні сполуки двовалентного мангану найстійкіші?

17.23. Що відбуватиметься, якщо пропускати сухий аміак крізь тверді солі мангану (II) та крізь їхні водні розчини?

17.24. Напишіть найстійкіші сполуки мангану (III). Як їх добувають? Напишіть відповідні рівняння хімічних реакцій.

17.25. Чому для мангану існує два оксиди, в яких він формально тривалентний?

17.26. Як добути похідні тривалентного ренію? Яку будову має $ReCl_3$? Чи утворює манган аналогічні сполуки?

17.27. Напишіть приклади сполук, які відповідають оснóвній і кислотній функціям манган (IV) оксиду. Чи стійкі ці сполуки?

17.28. Напишіть рівняння хімічних реакцій, в яких манган (IV) оксид є: 1) окисником; 2) відновником; 3) не змінює ступінь окиснення.

17.29. Як добувають MnF_4 і де його використовують? З чим це пов'язано?

17.30. Як добувають реній (IV) оксид та які він має властивості? Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.

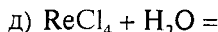
17.31. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

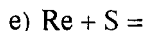
а) $MnO_2 + KOH + KClO_3 =$

б) $MnO_2 + K_2SO_3 + H_2SO_4 =$

в) $NH_4ReO_4 \overset{t}{=}$

г) $ReO_2 \overset{t}{=}$

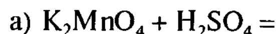

д) $ReCl_4 + H_2O =$

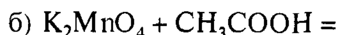

е) $Re + S =$

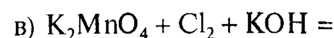
17.32. Як добувають манганати та ренати? Чи стійкі відповідні їм оксиди та кислоти?

17.33. Напишіть рівняння хімічних реакцій, в яких $KMnO_4$ є: 1) окисником; 2) відновником; 3) самоокисником-самовідновником.

17.34. Напишіть рівняння хімічних реакцій:


а) $K_2MnO_4 + H_2SO_4 =$


б) $K_2MnO_4 + CH_3COOH =$


в) $K_2MnO_4 + Cl_2 + KOH =$

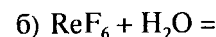
г) $ReO_3 \overset{t}{=}$

д) $ReS_2 + O_2 =$

е) $KMnO_4 \overset{t}{=}$

17.35. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $Na_2ReO_4 + H_2O =$


б) $ReF_6 + H_2O =$

в) $Na_2SO_3 + Na_2MnO_4 + H_2O =$

г) $MnO_2 + KOH + O_2 =$

д) $ReS_2 + O_2 =$

е) $KMnO_4 + H_2O_2 + KOH =$

17.36. Як підвищити та як зменшити стійкість розчинів манганатів? Яке забарвлення мають ці розчини?

17.37. Наведіть порівняльну характеристику оксидів E_2O_7 (E — Mn, Tc, Re) та відповідних їм кислот. Який колір мають розчини цих кислот у воді?

17.38. Дослідження магнітних властивостей іона MnO_4^-, показало, що він діамагнітний, тобто віддав усі валентні електрони Оксигену. Враховуючи, що з енергетичної точки зору Манган не може віддати сім електронів, то як інтерпретувати результати магнітних досліджень?

17.39. Чому при безпосередньому синтезі з простих речовин можна добути Tc_2O_7 та Re_2O_7, але не Mn_2O_7, хоча $\Delta G_{утв.\ Mn_2O_7} = -540$ кДж/моль?

17.40. Як одержують калій перманганат у промисловості? Напишіть рівняння хімічних реакцій.

17.41. Чи стійкі водні розчини $KMnO_4$ при тривалому їх зберіганні? Відповідь обгрунтуйте. Чому їх рекомендують зберігати у темному посуді?

17.42. Поясніть забарвлення іонів MnO_4^-.

17.43. Яке середовище матимуть водні розчини: $Mn(NO_3)_2$, $Mn(CH_3COO)_2$, K_2MnO_3, K_2MnO_4, $KMnO_4$, $KReO_4$, NH_4ReO_4?

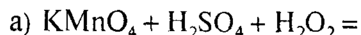
17.44. Використовуючи таблиці значень стандартних електродних потенціалів (див. додаток), поясніть, в якому середовищі — кислому, нейтральному чи лужному — калій перманганат буде сильнішим окисником. До яких ступенів

окиснення відновлюватиметься Манган у кожному з цих випадків?

17.45. Чи можна за допомогою калій перманганату окиснити у розчині $K_4[Fe(CN)_6]$ до $K_3[Fe(CN)_6]$?

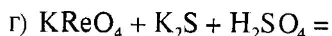
17.46. Чому в сполуках Мангану, Технецію та Ренію із Хлором їх ступінь окиснення нижчий, ніж у сполуках з Оксигеном?

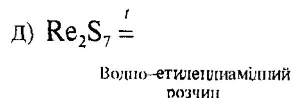
17.47. Напишіть рівняння хімічних реакцій:


а) $KMnO_4 + H_2SO_4 + H_2O_2 =$

б) $KMnO_4 + MnSO_4 + H_2O =$

в) $K_2MnO_4 + K_2S + H_2SO_4 =$


г) $KReO_4 + K_2S + H_2SO_4 =$

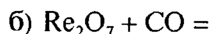

д) $Re_2S_7 \overset{t}{=}$

Водно-етилендіамінний розчин

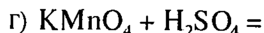
е) $KReO_4 + K =$

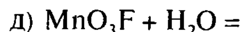
17.48. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $NH_4ReO_4 + H_2 =$


б) $Re_2O_7 + CO =$

в) $MnSO_4 + PbO_2 + H_2SO_4 =$


г) $KMnO_4 + H_2SO_4 =$

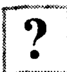

д) $MnO_3F + H_2O =$

е) $KReO_4 + H_2 =$

17.49. Чому сполуки Мангану із ступенем окиснення +7 мають властивості, близькі до властивостей аналогічних сполук Хлору, хоча при низьких ступенях окиснення цих елементів такої подібності не спостерігається?

Глава 18

d-ЕЛЕМЕНТИ VI ГРУПИ (елементи підгрупи Хрому)



Запитання, задачі і вправи

18.1. Що спільного і що відмінного у будові атомів халькогенів та елементів підгрупи Хрому? Чому останні виявляють металічні властивості? Складіть електронні формули атомів Хрому, Молібдену, Вольфраму.

18.2. Назвіть сполуки Хрому, Молібдену та Вольфраму, що зустрічаються в природі. Як добувають відповідні метали та де їх використовують?

18.3. Як реагує хром з кислотами: соляною, сірчаною та азотною? Наведіть рівняння реакцій.

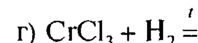
18.4. Водний розчин хром (II) хлориду нестійкий незалежно від умов: при наявності надлишку кислоти чи без нього, залишений на повітрі чи поміщений в інертну атмосферу. Які перетворення зазнає сіль? Складіть рівняння реакцій.

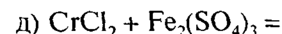
18.5. Складіть рівняння реакцій:

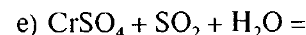
а) $Cr_2(SO_4)_3$ (розчин) + $Mg =$

б) $Cr(CH_3COO)_2 + NaOH =$

в) $CrCl_2 + I_2 =$


г) $CrCl_3 + H_2 \overset{t}{=}$


д) $CrCl_2 + Fe_2(SO_4)_3 =$


е) $CrSO_4 + SO_2 + H_2O =$

18.6. Назвіть усі форми іонів хрому (III), що послідовно утворюються при доливанні до хром (III) гідроксиду водного розчину $HClO_4$ (NaOH) аж до його надлишку. Яке координаційне число характерне для хрому (III) в аква- та гідроксокомплексах? Яке забарвлення мають розчини з відповідними іонами та чи залежить воно від складу комплексу?

18.7. Відомо, що хром (III) оксид у водних розчинах кислот та лугів не розчиняється. Запропонуйте кілька способів добування з цього оксиду сполук хрому (III), які є розчинними у воді. Напишіть рівняння реакцій, вказавши умови їх проведення.

18.8. Які властивості хром (III) оксиду зумовлюють широке використання сполуки як мінеральної фарби?

18.9. В лабораторії є можливості добути хром (III) гідроксид кількома способами: а) пропусканням вуглекислого газу крізь розчин натрій хроміту; б) реакцією натрій хроміту з азотною кислотою; в) реакцією між розчинами хром (III) нітрату та лугу; г) реакцією між розчинами хром (III) нітрату та аміаку. Яким способам слід віддати перевагу, якщо треба добути якнайчистіший продукт з найбільшим виходом? Які розчини (концентровані чи розбавлені) треба використати? Обгрунтуйте вибір способів та умов проведення реакцій. Які лабораторні операції треба виконати?

18.10. Що відбувається при змішуванні водних розчинів $Na_3Cr(OH)_6$ та NH_4NO_3, $Cr_2(SO_4)_3$ та Na_2S, $Cr(NO_3)_3$ та K_2CO_3? Складіть рівняння відповідних реакцій у молекулярній та іонно-молекулярній формах і дайте необхідні пояснення.

18.11. Зробіть передбачення щодо термічного розкладання хромокалієвих галунів до температур, які реально можна досягти в умовах хімічної лабораторії. Напишіть відповідні хімічні рівняння і дайте необхідні обгрунтування.

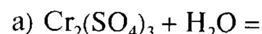
18.12. Хроміти полівалентних елементів, наприклад, $Zn(CrO_2)_2$, $LaCrO_3$, вважаються не солями, а подвійними оксидами. Що є підставою для такої оцінки природи сполук?

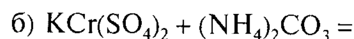
18.13. При дії аргентум нітрату на водні розчини трьох ізомерів загального складу $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ осаджуються відповідно один, два чи три молі іонів Cl^- на кожний моль ізомера. Як це пояснити? З яких іонів складаються ізомери та як вони дисоціюють у розчині?

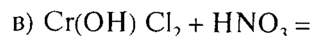
18.14. Водні розчини хром (III) хлориду та хром (III) нітрату однакової молярної концентрації мають різну кислотність, хоча ці солі як похідні сильних кислот мали б гідролізуватися однаковою мірою. Як це можна пояснити? Розчин якої солі має вище значення pH?

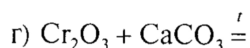
18.15. При концентруванні розчину сполуки $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ можна помітити зміну забарвлення від сірувато-синього до зеленого, а з розчином $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (яке забарвлення?) такого не спостерігається. Як це пояснити?

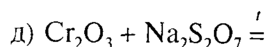
18.16. Складіть рівняння реакцій:

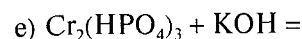

а) $Cr_2(SO_4)_3 + H_2O =$

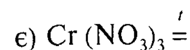

б) $KCr(SO_4)_2 + (NH_4)_2CO_3 =$


в) $Cr(OH)\,Cl_2 + HNO_3 =$

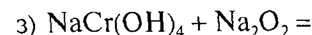

г) $Cr_2O_3 + CaCO_3 \stackrel{t}{=}$

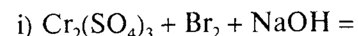

д) $Cr_2O_3 + Na_2S_2O_7 \stackrel{t}{=}$


е) $Cr_2(HPO_4)_3 + KOH =$


є) $Cr\,(NO_3)_3 \stackrel{t}{=}$

ж) $Na_3Cr(OH)_6 =$


з) $NaCr(OH)_4 + Na_2O_2 =$


і) $Cr_2(SO_4)_3 + Br_2 + NaOH =$

к) $Cr(NO_3)_3 + (NH_4)_2S_2O_8 + H_2O =$

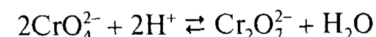
л) $Cr_2O_3 + KClO_3 + K_2CO_3 \stackrel{t}{=}$

18.17. Хром (IV) оксид використовують як магнітний матеріал для звуко- і відеозапису. Його добувають при підвищеному тиску окисненням сполук хрому (III) або термічним розкладанням сполук хрому (VI). Сполука є нестійкою та має сильно виражені окиснювальні властивості. Запропонуйте для ілюстрації останніх кілька прикладів рівнянь реакцій.

18.18. Які аніони хрому (VI) існують у водних розчинах? Як можна здійснити їх взаємоперетворення? Напишіть іонно-молекулярні рівняння відповідних реакцій.

18.19. Яка кислота сильніша — H_2CrO_4 чи $H_2Cr_2O_7$ і чому? Відповідь перевірте, скориставшись довідковими даними.

18.20. Константа рівноваги


$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

при 25 °C дорівнює $1 \cdot 10^{14}$. Обчисліть, при яких значеннях pH в 1 *M* (щодо хрому (VI)) розчині 99 % Хрому знаходиться у формі: а) хромат-іонів; б) дихромат-іонів. При якій кислотності розчину кількості хромат- та дихромат-іонів однакові?

18.21. Хром (VI) оксид розчинили у воді і до розчину добавили магнієвого порошку. На які перетворення слід очікувати у цьому досліді? Напишіть рівняння реакцій.

18.22. При зливанні водних розчинів барій нітрату (чи плюмбум нітрату) та хромату лужного елемента вдається осадити весь хром (VI), а якщо замість хромату взяти дихромат, то осаджується лише близько половини хрому (VI). У чому причина того, що спостерігається? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

18.23. У чому подібність та відмінність властивостей сульфат- та хромат-іонів? Відповідь проілюструйте прикладами.

18.24. Охарактеризуйте відношення до нагрівання хроматів (дихроматів) лужних елементів (амонію). Напишіть рівняння реакцій розкладання термічно нестійких сполук.

18.25. Хром (III) оксид часто добувають прожарюванням дихроматів з деревним вугіллям чи сіркою. Напишіть рівняння реакцій.

18.26. Напишіть рівняння реакцій, що можуть відбуватися між калій хроматом та: а) соляною кислотою; б) сірчаною кислотою. Вкажіть умови, за яких вони можливі.

18.27. Хром (III) оксид прожарили з надлишком натрій пероксиду. Напишіть рівняння реакції.

18.28. Обчисліть, які маси води та $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ треба взяти, щоб при перекристалізації (охолодження від 80 до 10 °С) добути 30 г кристалогідрату. Розчинність безводної солі при 80 °С становить 79,4 г, а при 10 °С — 63,0 г на 100 г розчину.

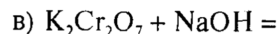
18.29. До водного розчину калій хромату (калій дихромату) долили розчин: а) амоній сульфіду; б) хром (II) сульфату. Напишіть рівняння реакцій.

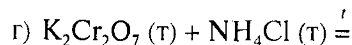
18.30. Крізь розчин калій дихромату пропускають сірчистий газ. Що спостерігається? Напишіть рівняння реакції.

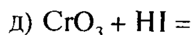
18.31. Складіть рівняння реакцій:

а) $Na_2CrO_4 + H_2O =$

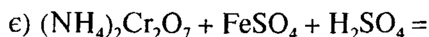
б) $PbCrO_4 + KOH$ (надлишок) =

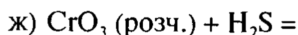

в) $K_2Cr_2O_7 + NaOH =$


г) $K_2Cr_2O_7$ (т) + NH_4Cl (т) $\overset{t}{=}$


д) $CrO_3 + HI =$

е) $K_2Cr_2O_7 + HF =$


є) $(NH_4)_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 =$


ж) CrO_3 (розч.) + H_2S =

18.32. Для добування брому інколи використовують реакцію калій дихромату з калій бромідом в середовищі концентрованої сірчаної кислоти. Помічено, що бром припиняє виділятися тоді, коли проreагує близько 3/4 дихромату. Яка можлива причина цього?

18.33. Після доливання до підкисленого розчину калій дихромату гідроген пероксиду та ефіру утворилася двофазна рідка суміш. Верхній шар суміші мав синє забарвлення, яке через деякий час зникло, а нижній шар став зеленим. Поясніть те, що відбулося, і напишіть рівняння відповідних реакцій.

18.34. Під час реакції 1 г водного розчину гідроген пероксиду з надлишком калій дихромату в присутності сірчаної кислоти виділилося 200 мл газу (при 100 кПа та 27 °С). Визначте масову частку гідроген пероксиду в розчині.

18.35. Дайте назви сполукам, що мають формули K_3CrO_8 та $(NH_3)_3CrO_4$ і містять нестійкі валентні форми Хрому.

18.36. Як реагує хром (VI) оксид з соляною і концентрованою сірчаною кислотами? Напишіть рівняння реакцій.

18.37. При нагріванні CrO_3 за певних умов утворюються такі проміжні продукти розкладання сполуки: Cr_8O_{21}, Cr_2O_5, Cr_5O_{12}. Яка найбільш імовірна природа цих сполук, якщо в них не виявлено ні чотирьох-, ні п'ятивалентного Хрому? Запропонуйте інші, розгорнуті формули сполук.

18.38. Сполука містить близько 12% Калію, 40% Оксигену, а також Хром. Знайдіть її формулу, вкажіть ступені окиснення елементів та дайте назву сполуці.

18.39. Чи залежать окисно-відновні перетворення сполук Хрому від кислотності середовища? Якщо так, то як саме? Наведіть відповідні приклади.

18.40. Як із хромокалієвих галунів добути: а) хром (VI) оксид; б) калій триоксалатохроміт (III)? Напишіть рівняння відповідних реакцій, вказавши умови їх проведення.

18.41. Поясніть підвищення корозійної стійкості металів після обробки їх розчином калій дихромату.

18.42. Яка сполука гідролізує сильніше: $CrCl_2$ чи $CrCl_3$? $CrCl_3$ чи $NaCrO_2$? $NaCrO_2$ чи Na_2CrO_4? $CrCl_3$ чи CrO_2Cl_2? Відповідь обґрунтуйте.

18.43. Як добути дихлородіоксохром? До якого класу сполук він належить та як реагує з водою і лугами? Чому дибромодіоксохром та дийододіоксохром на відміну від дихлородіоксохрому є нестійкими?

18.44. Напишіть формулу калій хлорохромату. Як можна добути цю сполуку? Чи стійка вона щодо води? Напишіть рівняння реакцій.

18.45. Згідно з результатами хімічного аналізу сполука містить Хром (33,5%), Хлор (45,8%) та Оксиген. Студент ідентифікував її як хром (II) гіпохлорит $Cr(ClO)_2$. Оцініть цей висновок. Чи існує інша інтерпретація результатів аналізу?

18.46. Парамагнітними чи діамагнітними є сполуки $Cr(CO)_6$, $K_3Cr(CN)_6$, CrO_2Cl_2, $CrSO_4$? Відповідь обґрунтуйте.

18.47. Які кислоти діють на молібден та вольфрам? Як перетворити ці метали на водорозчинні сполуки, використо-

вуючи луг чи речовини з осно́вними властивостями? Напишіть рівняння реакцій.

18.48. Які ступені окиснення можуть мати Молібден та Вольфрам у сполуках? Назвіть найхарактерніші з них.

18.49. Охарактеризуйте термічну стійкість триоксидів молібдену та вольфраму. Порівняйте хімічну поведінку при нагріванні сполук з аналогічним оксидом хрому.

18.50. Чи однаково змінюються хімічні властивості простих речовин та сполук елементів (оксидів, гідроксидів тощо) в ряду Cr — Mo — W? Дайте необхідні пояснення.

18.51. Чому для Хрому та Сульфуру подібні тільки лише сполуки — похідні вищих валентних станів елементів? Чи існує така подібність між сполуками Сульфуру (VI) та Молібдену (VI), Сульфуру (VI) та Вольфраму (VI)?

18.52. Розділити Молібден та Вольфрам можна, обробивши суміш MoO_3 та WO_3 50%-м розчином сірчаної кислоти, яка розчиняє лише один (який?) із оксидів. Напишіть рівняння реакції.

18.53. Як добути молібдатну та вольфраматну кислоти?

18.54. Чи однаково розкладаються при нагріванні хромат, молібдат і вольфрамат амонію? Дайте необхідні пояснення, напишіть рівняння реакцій.

18.55. Як із суміші молібдату і вольфрамату калію добути чисті сполуки Молібдену та Вольфраму? Напишіть рівняння реакцій, вказавши умови їх проведення.

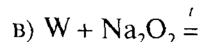
18.56. Амоній парамолібдат, який широко застосовують у лабораторній практиці, є середньою сіллю шестиосновної гептамолібдатної кислоти і кристалізується у вигляді тетрагідрату. Амоній паравольфрамат — сіль додекавольфраматної кислоти, містить десятизарядні двопротоновані аніони і є декагідратом. Напишіть формули цих солей.

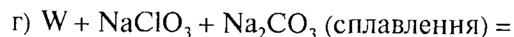
18.57. Які ізо- та гетерополікислоти Молібдену та Вольфраму Вам відомі? Від яких простих кислот вони походять? Дайте назви переліченим сполукам.

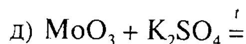
18.58. Складіть рівняння реакцій:

а) $Mo + NaNO_3 + NaOH$ (сплавлення) =

б) $Mo + HClO_3 + HF =$

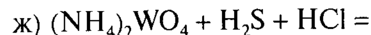

в) $W + Na_2O_2 \overset{t}{=}$

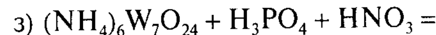

г) $W + NaClO_3 + Na_2CO_3$ (сплавлення) =

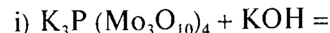

д) $MoO_3 + K_2SO_4 \overset{t}{=}$

е) $Na_2MoO_4 + H_2O =$

є) $WO_2 + HNO_3 =$


ж) $(NH_4)_2WO_4 + H_2S + HCl =$


з) $(NH_4)_6W_7O_{24} + H_3PO_4 + HNO_3 =$


і) $K_3P\,(Mo_3O_{10})_4 + KOH =$

18.59. Сполуки Молібдену (VI) та Вольфраму (VI) можна відновити лише сильними відновниками. Як реагує цинк чи магній з молібдатами (вольфраматами) в кислому середовищі? Напишіть рівняння реакцій.

18.60. Що таке молібденова та вольфрамова синьки? Наведіть кілька прикладів реакцій, внаслідок яких вони утворюються. Яка хімічна природа цих сполук?

18.61. Що таке вольфрамова бронза та як її можна добути? Охарактеризуйте склад цієї речовини.

18.62. Як реагують молібден та вольфрам із хлором і сіркою? Напишіть рівняння реакцій. Який із продуктів реакцій зустрічається в природі?

18.63. Як реагує молібден (V) хлорид з водою (в інертній атмосфері та на повітрі)? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

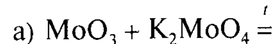
18.64. Які перетворення зазнають нижчі хлориди Молібдену (Вольфраму) при нагріванні за відсутності кисню?

18.65. Сполука із найпростішою формулою $MoCl_2$ складається з іонів, причому катіон є чотиризарядним і містить 6 атомів Молібдену. Напишіть істинну формулу сполуки, що відповідає її іонній природі. Опишіть будову катіона, поклавши в її основу куб.

18.66. Які сполуки називаються кластерами? Наведіть приклади кластерів серед сполук Молібдену і Вольфраму.

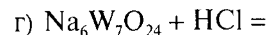
18.67. Охарактеризуйте будову кластерного іона $W_2Cl_9^{3-}$, виходячи з того, що кожен атом Вольфраму має октаедричне оточення з атомів Хлору.

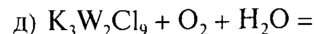
18.68. Складіть рівняння реакцій:


а) $MoO_3 + K_2MoO_4 \overset{t}{=}$

б) $K_2WO_4 + H_2O_2 =$

в) $(NH_4)_2WO_4 + HF =$


г) $Na_6W_7O_{24} + HCl =$


д) $K_3W_2Cl_9 + O_2 + H_2O =$

е) $WCl_6 + H_2 \overset{t}{=}$

є) $WCl_2 + H_2O =$

ж) $MoS_2 + O_2 \overset{t}{=}$

з) $MoS_2 + HNO_3$ (конц.) =

і) $MoS_3 + (NH_4)_2S =$

18.69. Відомо, що при взаємодії розчинів молібдату та сульфіду натрію тіосолі утворюються лише при доливанні NaOH. Якщо лугу в розчині понад 27,5 %, то утворюється тетратіомолібдат, якщо 5 — 27,5 % — змішані оксотіосолі. Такий самий ефект спостерігається і для вольфраматів. Як можна пояснити вплив лугу на перебіг реакцій?

18.70. Що відбудеться при доливанні сильної кислоти до розчину тіомолібдату (тіовольфрамату)? Напишіть рівняння реакцій та вкажіть їх зовнішні прояви.

Глава 19
d-ЕЛЕМЕНТИ V ГРУПИ (елементи підгрупи Ванадію)

? ***Запитання, задачі і вправи***

19.1. Охарактеризуйте поширеність Ванадію, Ніобію, Танталу в природі. Розділення яких двох елементів є досить складною проблемою і чому? Що зумовлює особливу подібність властивостей цих елементів та їхніх сполук?

19.2. Які ступені окиснення можуть мати Ванадій, Ніобій, Тантал у своїх сполуках? Назвіть найхарактерніші з них для кожного елемента.

19.3. Як ванадій, ніобій, тантал реагують з кислотами і лугами? Які умови необхідні для перетворення цих простих речовин на сполуки? Відповідь проілюструйте рівняннями реакцій.

19.4. Як пояснити те, що ніобій і тантал нерозчинні у царській горілці, але розчиняються в суміші концентрованих HF і HNO_3?

19.5. Виведіть формулу ванадій оксиду, знаючи, що у 2,73 г сполуки міститься 1,53 г Ванадію.

19.6. Як змінюється кислотно-оснóвна природа оксидів у ряду VO — V_2O_3 — VO_2 — V_2O_5? Наведіть рівняння реакцій, що підтверджують наявність у цих сполуках оснóвних чи кислотних властивостей.

19.7. Охарактеризуйте окисно-відновні властивості сполук ванадію (II) та ванадію (III). Напишіть рівняння реакцій:

а) $VSO_4 + KNO_3 =$

б) $V_2(SO_4)_3 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 =$

в) $VCl_3 + NaSbCl_6 =$

г) $VCl_2 + I_2 =$

д) $VCl_3 + H =$

19.8. Що відбувається при зберіганні водного розчину ванадій дихлориду: а) у відкритому посуді; б) без доступу повітря? Напишіть рівняння відповідних реакцій. Чи поводить себе так само ванадій трихлорид?

19.9. Які іони чотиривалентного Ванадію є у водному розчині? Які сполуки утворюються при реакціях ванадій (IV) гідроксиду з сірчаною кислотою та натрій гідроксидом? Напишіть рівняння реакцій і дайте назви продуктам.

19.10. Чи однакові причини нестійкості іонів V^{2+} та V^{4+} у водному розчині? Відповідь аргументуйте.

19.11. Охарактеризуйте хімічну природу ванадій тетрахлориду.

19.12. Чому Ванадій називають «хімічним хамелеоном»? Яке забарвлення мають солі, що містять ванадій (II), ванадій (III), ванадій (IV), ванадій (V)?

19.13. Провівши дослід з відновлення сполуки ванадію (V) цинком у кислому середовищі, студент повідомив, що спочатку спостерігав появу зеленого забарвлення, потім блакитного, хоча зелений колір мають гідратовані іони ванадію (III), а блакитний — іони ванадилу, де міститься ванадій (IV). Чи не переплутав студент свої спостереження?

19.14. Як добути ванадій (V) оксид та як він реагує з водою, кислотами, лугами? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

19.15. Який колір має чистий ванадій (V) оксид? Яка домішка часто міститься в реактивному препараті і як це позначається на забарвленні речовини? Запропонуйте спосіб очищення ванадій (V) оксиду від цієї домішки.

10 1-238

19.16. Найстійкішими у водному розчині є такі іони ванадію (V): VO_3^-, VO_4^{3-}, $V_2O_7^{4-}$, $V_6O_{17}^{4-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$. В якому порядку відбуватимуться взаємоперетворення цих іонів при поступовій зміні pH розчину? Дайте необхідні пояснення.

19.17. Один із ванадатів калію містить 12% лужного елемента. Визначте формулу та дайте назву сполуці.

19.18. Напишіть рівняння перших стадій гідролізу орто-, ди- та метаванадату натрію у молекулярній та іонно-молекулярній формах. Гідроліз якої з солей — ортованадату чи метаванадату — відбувається інтенсивніше? Дайте пояснення.

19.19. Які катіони утворюються при реакції ванадій (V) оксиду з кислотами? Наведіть приклади відповідних реакцій та вкажіть умови їх проведення.

19.20. Що спільного і що відмінного в хімічних властивостях ванадію (V) та фосфору (V), ванадію (V) та хрому (VI)?

19.21. Складіть рівняння реакцій (для реакції «г» напишіть усі варіанти):

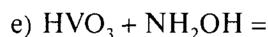
а) $V_2(SO_4)_3 + NaClO + NaOH =$

б) $VOSO_4 + KMnO_4 + H_2O \overset{H^+}{=}$

в) $V_2O_5 + HCl(\text{конц.}) =$

г) $NH_4VO_3 + Mg + H_2SO_4 =$

д) $VSO_4 + VOSO_4 + H_2SO_4 =$


е) $HVO_3 + NH_2OH =$

є) $NaVO_3 + FeSO_4 + H_2SO_4 =$

ж) $(VO_2)_2SO_4 + SO_2 =$

19.22. Використовуючи значення редокс-потенціалів, з'ясуйте, до якого ступеня окиснення відновиться ванадій (V) йодид-іонами у кислому середовищі. Складіть відповідне хімічне рівняння.

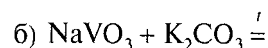
19.23. На титрування 50 мл насиченого при 18 °С розчину амоній метаванадату витрачено 28,3 мл 0,0980 н. розчину солі Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, підкисленого сірчаною кислотою. Визначте розчинність амоній метаванадату при вказаній температурі, прийнявши густину його розчину рівною одиниці.

19.24. Як пояснити те, що ванадій, реагуючи з галогенами, взятими у надлишку, утворює сполуки з різним ступенем окиснення елемента: VF_5, VCl_4, VBr_3?

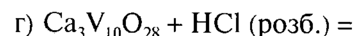
19.25. Які типи пероксосполук характерні для Ванадію та за яких умов вони утворюються? Наведіть рівняння відповідних реакцій.

19.26. Складіть рівняння реакцій:

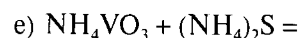
а) $NH_4VO_3 \overset{t}{=}$


б) $NaVO_3 + K_2CO_3 \overset{t}{=}$

в) $V_2O_5 + NaCl + O_2 \overset{t}{=}$


г) $Ca_3V_{10}O_{28} + HCl\ (\text{розб.}) =$

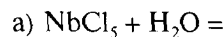
д) $(VO_2)_2SO_4 + H_2O =$


е) $NH_4VO_3 + (NH_4)_2S =$

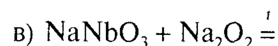
19.27. З якими речовинами і за яких умов здатні реагувати оксиди ніобію (V) і танталу (V)? Наведіть кілька прикладів рівнянь реакцій.

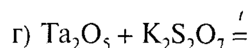
19.28. Чому $Nb(OH)_5$ не розчиняється у соляній кислоті, проте розчиняється у фтороводневій та щавлевій? Які сполуки утворюються в результаті «розчинення»?

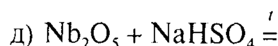
19.29. Складіть рівняння реакцій:

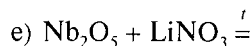

а) $NbCl_5 + H_2O =$

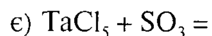
б) $Na_3NbO_4 + H_2O =$

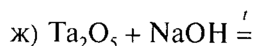

в) $NaNbO_3 + Na_2O_2 \overset{t}{=}$


г) $Ta_2O_5 + K_2S_2O_7 \overset{t}{=}$


д) $Nb_2O_5 + NaHSO_4 \overset{t}{=}$


е) $Nb_2O_5 + LiNO_3 \overset{t}{=}$


є) $TaCl_5 + SO_3 =$


ж) $Ta_2O_5 + NaOH \overset{t}{=}$

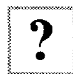
19.30. Вважають, що найстійкішими іонами Ніобію у водному розчині є орто-, мета- та гексаніобат-іони. Останні мають склад $Nb_6O_{19}^{8-}$. Назвіть домінуючий продукт гідролізу кожного з цих іонів та порівняйте здатність ніобат-іонів до гідролізу.

19.31. Як розділити оксиди ванадію (V) та ніобію (V)? Наведіть відповідні рівняння реакцій.

19.32. Які є способи розділення Ніобію і Танталу? На чому ґрунтується кожний з них?

Глава 20

d-ЕЛЕМЕНТИ IV ГРУПИ (елементи підгрупи Титану)



Запитання, задачі і вправи

20.1. Назвіть основні мінерали, які містять Титан, Цирконій і Гафній. Як добувають ці метали у вільному стані?

20.2. Як пояснити те, що радіуси атомів Цирконію і Гафнію мають практично однакові значення?

20.3. Які координаційні числа характерні для Титану, Цирконію і Гафнію в їхніх сполуках? Наведіть приклади.

20.4. Чи можна розчинити в кислотах і лугах титан, цирконій і гафній? Напишіть рівняння хімічних реакцій.

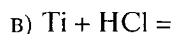
20.5. Як пояснити високу інертність елементів підгрупи титану за звичайних умов?

20.6. Наведіть приклади сполук змінного складу на основі титану, цирконію і гафнію. Чим зумовлюється схильність цих металів до утворення сполук такого типу?

20.7. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

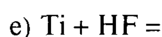
а) $Ti + HNO_3 + HF =$

б) $Ti + H_2SO_4 =$


в) $Ti + HCl =$

г) $Zr + H_2SO_4$ (конц.) $=$

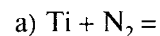
д) $Zr + HNO_3 + HF =$

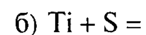

е) $Ti + HF =$

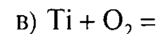
20.8. Що можна сказати про сполуки елементів підгрупи титану з воднем? Як ці сполуки добувають?

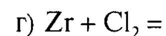
20.9. З якими простими речовинами взаємодіють елементи підгрупи титану? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

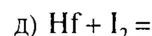
20.10. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

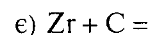

а) $Ti + N_2 =$


б) $Ti + S =$


в) $Ti + O_2 =$


г) $Zr + Cl_2 =$


д) $Hf + I_2 =$


є) $Zr + C =$

20.11. У чому суть йодидного способу очищення титану? Які ще метали можна очистити таким способом?

20.12. З чим пов'язана проблема розділення цирконію і гафнію?

20.13. Як змінюються кислотно-лужні властивості EO_2 (E — Ti, Zr, Hf)?

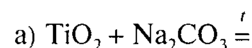
20.14. Як пояснити підвищення розчинності ZrO_2 в розчині NaOH при доливанні H_2O_2?

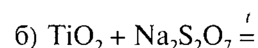
20.15. Як одержати оксиди і гідроксиди титану? Порівняйте властивості цих сполук.

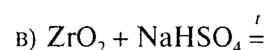
20.16. Як перетворити на розчинні сполуки EO_2 (E — Ti, Zr, Hf)? Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.

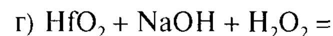
20.17. Які пероксидні сполуки титану можна одержати та де ці сполуки використовують?

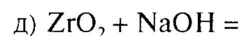
20.18. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

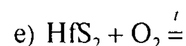

а) $TiO_2 + Na_2CO_3 \overset{t}{=}$


б) $TiO_2 + Na_2S_2O_7 \overset{t}{=}$


в) $ZrO_2 + NaHSO_4 \overset{t}{=}$


г) $HfO_2 + NaOH + H_2O_2 =$

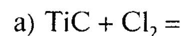

д) $ZrO_2 + NaOH =$


е) $HfS_2 + O_2 \overset{t}{=}$

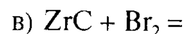
20.19. Напишіть рівняння хімічних реакцій добування сульфідів титану, цирконію і гафнію.

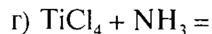
20.20. Як добувають карбіди елементів підгрупи титану та які властивості цих сполук?

20.21. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

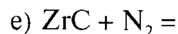

а) $TiC + Cl_2 =$

б) $HfC + O_2 =$


в) $ZrC + Br_2 =$


г) $TiCl_4 + NH_3 =$

д) $TiN + KOH + H_2O =$


е) $ZrC + N_2 =$

20.22. Як добувають та де використовують нітриди титану, цирконію і гафнію? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

20.23. Які фізичні властивості титанату барію та де його використовують?

20.24. Опишіть властивості галогенідів титану, цирконію, гафнію та способи їх добування.

20.25. Які спільні властивості мають галогеніди елементів підгруп титану і германію?

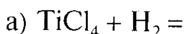
20.26. Чи можуть існувати у водних розчинах іони E^{4+} і чому?

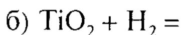
20.27. Чому сполуки Титану із ступенем окиснення меншим за чотири стійкіші, ніж аналогічні сполуки Цирконію і Гафнію?

20.28. Чи можна відновити сполуки Ti (IV) в Ti (III) за допомогою Cd, Zn, $CrCl_2$, $SnCl_2$, NH_2OH, N_2H_4? Напишіть рівняння можливих реакцій.

20.29. Як змінюються кислотно-лужні та окисно-відновні властивості гідроксидів титану в ряду $Ti(OH)_2$ — $Ti(OH)_3$ — $Ti(OH)_4$? Наведіть приклади, які підтверджують відповідні властивості.

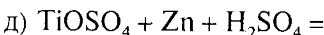
20.30. Напишіть рівняння хімічних реакцій:


а) $TiCl_4 + H_2 =$


б) $TiO_2 + H_2 =$

в) $TiCl_3 \overset{t}{=}$

г) $TiCl_3 + KNO_3 + ... =$


д) $TiOSO_4 + Zn + H_2SO_4 =$

е) $Ti_2(SO_4)_3 + KClO_4 + H_2O =$

20.31. Яка з двох сполук має вищий ступінь гідролізу: $TiCl_2$ або $TiCl_4$? $ZrOCl_2$ або $ZrCl_4$? $TiCl_4$ або $ZrCl_4$? $TiOSO_4$ або $ZrOSO_4$?

Глава 21
d- ТА *f*-ЕЛЕМЕНТИ III ГРУПИ

? ***Запитання, задачі і вправи***

21.1. Скандій, Ітрій, Лантан та лантаноїди

21.1. Поясніть, чому для елементів Скандію, Ітрію, Лантану, Актинію на відміну від інших елементів побічних підгруп спостерігається послідовне збільшення атомного радіуса та зниження потенціалу іонізації.

21.2. Що таке мішметал?

21.3. Які мінерали містять Скандій, Ітрій, Лантан і лантаноїди? Назвіть основні джерела для добування цих елементів.

21.4. Який характер оксидів і гідроксидів скандію, ітрію, лантану і лантаноїдів? Як змінюються кислотно-лужні властивості гідроксидів від лантану до лютецію і чому?

21.5. За допомогою яких способів розділяють скандій, ітрій, лантан і лантаноїди?

21.6. Як добувають гідриди елементів підгрупи скандію і які їхні властивості? В чому виявляється основна відмінність гідридів цих елементів від гідридів алюмінію і галію?

21.7. Які інтерметаліди на основі рідкісноземельних металів поглинають велику кількість водню? Де використовують ці сполуки?

21.8. Як одержують карбіди та нітриди елементів підгрупи скандію і який їхній склад?

21.9. Виходячи із значень стандартних електродних потенціалів, розгляньте питання про можливість взаємодії елементів підгрупи скандію з водою. Чи буде відбуватися цей процес та як його прискорити?

21.10. Одержано розчини $Sc(NO_3)_3$ і $La(NO_3)_3$ однакової молярності. Для якого з цих розчинів значення pH більше і чому?

21.11. Як можна пояснити зміну ентальпій утворення (кДж/моль) E_2O_3 у ряду

Tl	In	Ga	Al	B	Al	Sc	Y	La
−393,3	−928,8	−1079,5	−1673	−1276,1	−1673	−1870,2	−1903,7	−1795

21.12. Наведіть порівняльну характеристику елементів головної і побічної підгруп III групи.

21.13. Які відомі сульфіди для елементів підгрупи скандію та як їх добувають? Які властивості вони мають?

21.14. Чому рідкісноземельні елементи мають близькі хімічні властивості?

21.15. Що таке лантаноїдне стиснення та як воно впливає на властивості елементів, які розташовані в таблиці за Лютецієм?

21.16. Чому для Ітрію, Лантану і лантаноїдів у комплексних сполуках характерні координаційні числа більше 6?

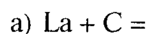
21.17. На які дві підгрупи звичайно розподіляють лантаноїди? На чому грунтується такий розподіл елементів?

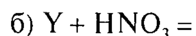
21.18. Як пояснити стійкість ступеня окиснення +3 у лантаноїдів, незважаючи на збільшення спільної кількості *f*-електронів?

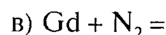
21.19. Для яких лантаноїдів у сполуках характерні ступені окиснення +4 і +2 і з чим це пов'язано? Наведіть відповідні приклади.

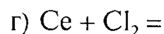
21.20. Напишіть формули оксидів усіх рідкісноземельних металів, які утворюються при спалюванні вільних речовин на повітрі.

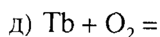
21.21. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

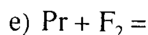

а) $La + C =$


б) $Y + HNO_3 =$


в) $Gd + N_2 =$


г) $Ce + Cl_2 =$

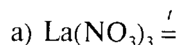

д) $Tb + O_2 =$


е) $Pr + F_2 =$

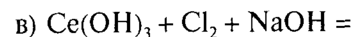
21.22. Використовуючи таблицю значень стандартних електродних потенціалів, встановіть, які з приведених сполук можуть бути окисниками щодо Ce^{3+}, а які — відновниками щодо Ce^{4+}: а) концентрована HCl; б) розчин $FeSO_4$; в) H_2O_2; г) HI; д) $KMnO_4$ у кислому середовищі; е) $KMnO_4$ у нейтральному середовищі; є) Br_2 в лужному середовищі; ж) розчин K_2SO_3; з) NH_2OH; і) N_2H_4; к) розчин $NaVO_3$.

21.23. Запропонуйте способи одержання сполук Самарію (II), Європію (II) та Ітербію (II). Напишіть рівняння відповідних реакцій.

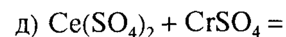
21.24. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

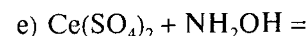

а) $La(NO_3)_3 \overset{t}{=}$

б) $Pr(NO_3)_3 \overset{t}{=}$


в) $Ce(OH)_3 + Cl_2 + NaOH =$

г) $La_2O_3 + NH_4Cl + H_2O =$

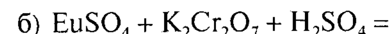

д) $Ce(SO_4)_2 + CrSO_4 =$


е) $Ce(SO_4)_2 + NH_2OH =$

21.25. Яка сіль буде більше гідролізувати при розчиненні $Ce(SO_4)_2$ або $Ce_2(SO_4)_3$? $LaCl_3$ або $LuCl_3$?

21.26. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

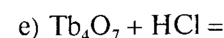
а) $SmCl_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 =$


б) $EuSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 =$

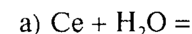
в) $Ce + HNO_3$ (конц.) =

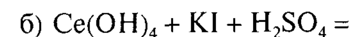
г) $YbCl_2 + NaOCl + HCl =$

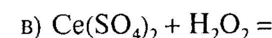
д) $SmSO_4 + HNO_3$ (конц.) =


е) $Tb_4O_7 + HCl =$

21.27. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

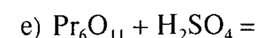

а) $Ce + H_2O =$


б) $Ce(OH)_4 + KI + H_2SO_4 =$


в) $Ce(SO_4)_2 + H_2O_2 =$

г) $Ce(SO_4)_2 + K_2SO_3 + H_2O =$

д) $Ce(SO_4)_2 + NaNO_2 + H_2O =$


е) $Pr_6O_{11} + H_2SO_4 =$

21.2. Актиній та актиноїди

21.28. Чому на відміну від лантаноїдів актиноїди істотно відрізняються один від одного за хімічними властивостями?

21.29. Чому максимальні ступені окиснення перших актиноїдів вищі, ніж відповідних лантаноїдів? Які ступені окиснення характерні для актиноїдів?

21.30. Які мінерали використовують для добування актиноїдів? Які саме елементи при цьому добувають?

21.31. Які реакції є основою для синтезу трансуранових елементів?

21.32. Чому в ядерних установках уран все частіше замінюють плутонієм, хоч уран міститься в природних рудах, а плутоній треба синтезувати?

21.33. Як реагують актиній, протактиній, уран з водою і кислотами? Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.

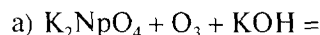
21.34. Чому останні сім елементів ряду актиноїдів не виявляють високих ступенів окиснення в сполуках?

21.35. Як розділяють ізотопи ^{235}U і ^{238}U?

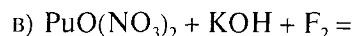
21.36. Які актиноїди мають у сполуках ступінь окиснення +7? Як одержати ці сполуки?

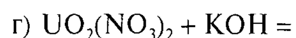
21.37. Для яких актиноїдів одержано сполуки з ступенем окиснення +6? Напишіть рівняння реакцій одержання цих сполук.

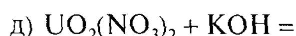
21.38. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

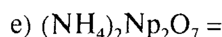

а) $K_2NpO_4 + O_3 + KOH =$

б) $UO_2(NO_3)_2 \overset{t}{=}$


в) $PuO(NO_3)_2 + KOH + F_2 =$

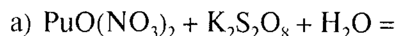

г) $UO_2(NO_3)_2 + KOH =$

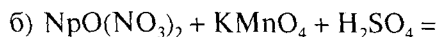

д) $UO_2(NO_3)_2 + KOH =$

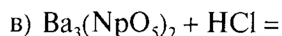

е) $(NH_4)_2Np_2O_7 =$

21.39. Зобразіть графічні формули U_3O_8 і Np_3O_8. Чим вони відрізняються?

21.40. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

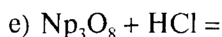

а) $PuO(NO_3)_2 + K_2S_2O_8 + H_2O =$


б) $NpO(NO_3)_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 =$


в) $Ba_3(NpO_5)_2 + HCl =$

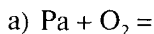
г) $UO_2\ (OH)_2 + HCl =$

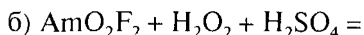
д) $PuO_2(OH)_2 + HCl =$

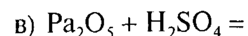

е) $Np_3O_8 + HCl =$

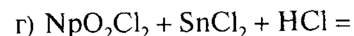
21.41. Які актиноїди мають у сполуках ступінь окиснення +5? Наведіть приклади.

21.42. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

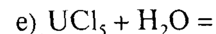

а) $Pa + O_2 =$


б) $AmO_2F_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 =$


в) $Pa_2O_5 + H_2SO_4 =$

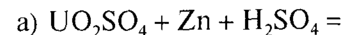

г) $NpO_2Cl_2 + SnCl_2 + HCl =$

д) $Pa_2O_5 + HF =$

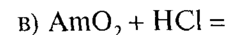

е) $UCl_5 + H_2O =$

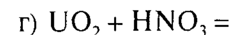
21.43. Для яких актиноїдів у сполуках характерний ступінь окиснення +4? Наведіть приклади одержання цих сполук.

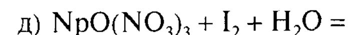
21.44. Напишіть рівняння хімічних реакцій:


а) $UO_2SO_4 + Zn + H_2SO_4 =$

б) $U(SO_4)_2 + Ce(SO_4)_2 + H_2O =$


в) $AmO_2 + HCl =$

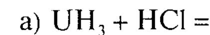

г) $UO_2 + HNO_3 =$

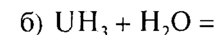

д) $NpO(NO_3)_3 + I_2 + H_2O =$

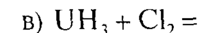
е) $U(SO_4)_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 =$

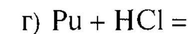
21.45. Як залежать властивості оксидів і гідроксидів актиноїдів від ступеня окиснення цих елементів? Проілюструйте це на прикладах оксидів та гідроксидів Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am і Cm.

21.46. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

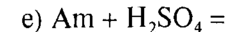

а) $UH_3 + HCl =$


б) $UH_3 + H_2O =$


в) $UH_3 + Cl_2 =$

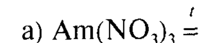

г) $Pu + HCl =$

д) $Np + HNO_3 =$

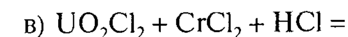

е) $Am + H_2SO_4 =$

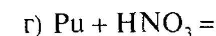
21.47. Які актиноїди виявляють у своїх сполуках ступінь окиснення +2 і +3? Наведіть приклади.

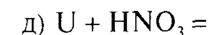
21.48. Напишіть рівняння хімічних реакцій:


а) $Am(NO_3)_3 \overset{t}{=}$

б) $U(SO_4)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 =$


в) $UO_2Cl_2 + CrCl_2 + HCl =$


г) $Pu + HNO_3 =$


д) $U + HNO_3 =$

е) $U + H_2SO_4 =$

21.49. Які відмінності у хімічних властивостях плутонію, урану та америцію можна покласти в основу способів їх розділення?

21.50. Маса колби з газоподібним уран фторидом дорівнює 172,68 г, а маса тієї самої колби з повітрям — 162,07 г. Визначте формулу уран фториду, якщо маса тієї самої колби з карбон (IV) оксидом дорівнює 162,56 г. Маси всіх газів визначали при однаковому тиску та температурі.

Глава 22

d-ЕЛЕМЕНТИ II ГРУПИ (елементи підгрупи Цинку)

Запитання, задачі і вправи

22.1. До яких елементів (перехідних чи неперехідних) належать Цинк, Кадмій, Гідраргірум? У чому полягає подібність цих елементів до перехідних (неперехідних) елементів?

22.2. Які два елементи різних підгруп II групи найбільш подібні за властивостями? Які причини подібності цих елементів? Відповідь проілюструйте фактами.

22.3. Назвіть найважливіші природні сполуки Цинку, Кадмію, Гідраргіруму та відповідні мінерали. Чи трапляються ці елементи в природі у вигляді простих речовин?

22.4. Який загальний принцип добування цинку, кадмію та ртуті з сульфідних руд? Добування якого металу здійснюється в одну стадію? Наведіть рівняння відповідних реакцій.

22.5. Які з металів (цинк, кадмій, ртуть) добувають електрохімічним способом? Вкажіть умови проведення відповідного процесу.

22.6. Охарактеризуйте практичне застосування цинку, кадмію, ртуті.

22.7. Що таке амальгами? Чи є вони хімічними сполуками? Чи зберігає свої хімічні властивості метал, розчинений у ртуті? Наведіть відповідні приклади.

22.8. Як з амальгами срібла найлегше виділити дорогоцінний метал?

22.9. Як можна очистити металічну ртуть від домішок таких металів як мідь та свинець?

22.10. Чим можна пояснити те, що цинк реагує з сіркою лише при нагріванні, а ртуть — за звичайних умов, хоча цинк є активнішим металом, аніж ртуть?

22.11. Зіставте відношення цинку, кадмію та ртуті до кислот. Напишіть рівняння реакцій:

а) $Zn + CH_3COOH =$

б) $Zn + HNO_3$ (розб.) =

в) $Cd + HNO_3$ (конц.) =

г) $Hg + HCl$ (конц.) + HNO_3 (конц.) =

22.12. Напишіть рівняння реакцій цинку з розбавленою і концентрованою сірчаною кислотою та водним розчином лугу.

22.13. Чи залежить склад продуктів реакції ртуті з розбавленою азотною кислотою від відносних кількостей реагентів? Якщо так, то як саме і чому? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

22.14. Які хімічні реакції використовують для видалення залишків металічної ртуті, що вилилася внаслідок необережного поводження з нею?

22.15. Як можна пояснити те, що для Гідраргіруму на відміну від Цинку та Кадмію характерними є два ступені окиснення? Яка валентність Гідраргіруму у відповідних сполуках?

22.16. Як розділити Цинк та Кадмій?

22.17. На чому грунтується застосування концентрованого «розчину» цинку в соляній кислоті при паянні металів?

22.18. Маємо два розчини цинк хлориду: один — у воді (концентрований), інший — у соляній кислоті. Які іони містяться у цих розчинах? Оцініть їх відносні кількості.

22.19. Зробіть передбачення всіх можливих реакцій при нагріванні кристалогідрату $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$.

22.20. Виберіть умови, що сприятимуть осадженню із розчину цинк сульфату середнього цинк карбонату із якнайменшим вмістом домішок (яких?): а) другий реагент — калій карбонат, калій гідрогенкарбонат чи вуглекислий газ; б) температурний режим — охолодження чи нагрівання. Відповідь обгрунтуйте.

22.21. Як можна із розчину, де містяться нітрати берилію та цинку, добути окремі сполуки цих елементів? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

22.22. Запропонуйте два способи розділення гідроксидів алюмінію та цинку.

22.23. На гідроксиди цинку та кадмію подіяли надлишком розчину сірчаної кислоти, лугу, аміаку. Які сполуки при цьому утворилися? Напишіть рівняння реакцій.

22.24. Чому при пропусканні сірководню крізь розчин цинк хлориду цинк сульфід осаджується лише частково, а якщо взяти розчин цинк ацетату, то цинк сульфід осаджується сірководнем повністю? Що відбудеться, якщо на обидва вихідних розчини подіяти амоній сульфідом?

22.25. Охарактеризуйте розчинність сульфідів Цинку, Кадмію та Гідраргіруму в кислотах. Чи можна використати різне відношення сполук до кислот для розділення суміші порошків ZnS, CdS та HgS? Якщо так, то як здійснити таке розділення?

22.26. Використовуючи відповідні довідкові дані (див. додаток), встановіть, чи може цинк сульфід розчинятися у розчинах аміаку та натрій гідроксиду. У разі позитивної відповіді напишіть рівняння реакції.

22.27. Як можна пояснити те, що цинк сульфід хоча і є сіллю слабких основи та кислоти, проте не гідролізує за звичайних умов?

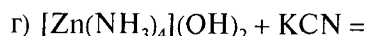
22.28. У чому подібність та відмінність між елементами підгрупи Цинку у здатності їх катіонів до комплексоутворення? Які координаційні числа характерні для кожного з елементів? Наведіть приклади комплексних сполук Цинку, Кадмію та Гідраргіруму.

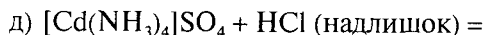
22.29. Складіть рівняння реакцій:

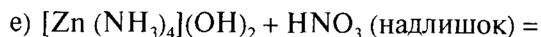
а) $ZnSO_4 + NH_3$ (надлишок) =

б) $Hg(NO_3)_2 + KI$ (надлишок) =

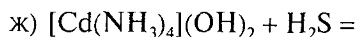
в) $Cd + NaCN + H_2O =$


г) $[Zn(NH_3)_4](OH)_2 + KCN =$


д) $[Cd(NH_3)_4]SO_4 + HCl$ (надлишок) =


е) $[Zn\,(NH_3)_4](OH)_2 + HNO_3$ (надлишок) =

є) $CdS + HCl$ (конц.) + HNO_3 (конц.) =


ж) $[Cd(NH_3)_4](OH)_2 + H_2S =$

22.30. До розчинів нітратів гідраргірум (II) та гідраргірум (I) долили еквівалентну кількість лугу. Які сполуки утворилися? Дайте необхідні пояснення. Що відбудеться, якщо замість лугу добавити розчин аміаку? Напишіть рівняння реакцій.

22.31. Чому термічне розкладання гідраргірум (II) нітрату відбувається до утворення металу, а не оксиду?

22.32. Як пояснити низьку електропровідність водного розчину гідраргірум (II) хлориду? Які інші сполуки елементів підгрупи Цинку подібні за хімічною природою та особливостями будови до гідраргірум (II) хлориду?

22.33. Що таке плавкий та неплавкий преципітат? Чим відрізняються сполуки одна від одної та як їх добути?

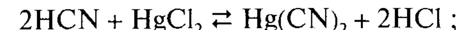
22.34. Як можна пояснити дію добавки солей амонію на склад продуктів реакції гідраргірум (II) хлориду з аміаком у водному розчині?

22.35. Який склад основи Міллона? Наведіть рівняння реакції, за допомогою якої можна добути цю сполуку.

22.36. Яку сполуку називають реактивом Несслера та для чого його застосовують?

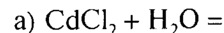
22.37. Наведіть по два варіанти інтерпретації складу осаду, що виділяється при реакції реактиву Несслера з розчином нітрату чи сульфату амонію у лужному середовищі. Які особливості будови продукту реакції?

22.38. В який бік зміщена рівновага


$$2HCN + HgCl_2 \rightleftarrows Hg(CN)_2 + 2HCl\;;$$

у водному розчині за звичайних умов? Обидві солі розчинні у воді.

22.39. Складіть рівняння реакцій:

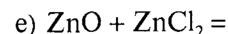

а) $CdCl_2 + H_2O =$

б) $Hg_2(NO_3)_2 + H_2O =$

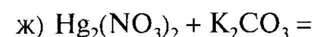
в) $HgSO_4 + H_2O =$

г) $[Cd(NH_3)_4]CO_3 \overset{t}{=}$

д) $ZnO + KCN$ (надлишок) + $H_2O =$


е) $ZnO + ZnCl_2 =$

є) $Hg(NO_3)_2 + Na_2CO_3 + H_2O =$


ж) $Hg_2(NO_3)_2 + K_2CO_3 =$

22.40. Як пояснити те, що розчин гідраргірум (II) сульфату має більш кислу реакцію, ніж розчин гідраргірум (II) хлориду такої самої молярної концентрації, хоча гідроліз цих

солей повинен відбуватися однаковою мірою, оскільки вони утворені сильними кислотами?

22.41. Як пояснити слабку дисоціацію таких солей гідраргіруму, як $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$?

22.42. У ряду $HgCl_2$ — $HgBr_2$ — HgI_2 розчинність сполук у воді різко зменшується (0,27; 0,017; 0,00013 моль/л). Гідраргірум (II) фторид розчиняється у воді, однак значною мірою гідролізує. Дайте пояснення наведеним фактам.

22.43. Гідраргірум (II) хлорид є помірно розчинною у воді сіллю. Однак у присутності соляної кислоти чи амоній хлориду розчинність сполуки збільшується. У чому причина цього явища?

22.44. Як пояснити те, що при пропусканні крізь розчин K_2HgI_4 сірководню випадає чорний осад, а при додаванні до цього самого розчину натрій карбонату ніяких змін не відбувається?

22.45. Чому гідраргірум (II) сульфід розчиняється у розчині сульфіду лужного елемента, але не розчиняється у розчині амоній сульфіду?

22.46. Як із суміші сульфатів кадмію та гідраргірум (II) добути чисті сульфати елементів?

22.47. Яка сіль гідролізує сильніше: гідраргірум (II) нітрат чи гідраргірум (I) нітрат? Відповідь обгрунтуйте.

22.48. Які сполуки відомі під назвами кіновар, каломель, сулема?

22.49. Кіновар та каломель «розчиняються» у царській горілці. Напишіть рівняння реакцій.

22.50. Як реагує гідраргірум (I) нітрат з сульфідом, йодидом, хлоридом та ціанідом натрію у водному розчині? Характер яких перетворень залежить від співвідношення реагентів, а яких — ні? Напишіть рівняння реакцій.

22.51. Як розділити суміш сульфідів Цинку, Кадмію та Гідраргіруму (II) з подальшим добуванням кожного сульфіду в чистому стані? Напишіть рівняння відповідних реакцій, вказавши умови їх проведення.

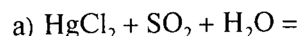
22.52. З якою метою розчини солей гідраргірум (I) зберігають над металічною ртуттю?

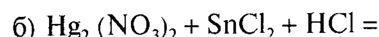
22.53. Як експериментально довести, що до складу твердого гідраргірум (I) нітрату входять не звичайні (Hg^+), а димерні (Hg_2^{2+}) катіони? Яким дослідом можна підтвердити, що димери зберігаються і в розчині солі?

22.54. Запропонуйте кілька способів розпізнавання розчинів нітратів гідраргірум (I) та гідраргірум (II).

22.55. Як реагує гідраргірум (II) хлорид з аміаком?

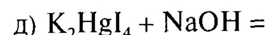
22.56. Складіть рівняння реакцій:


а) $HgCl_2 + SO_2 + H_2O =$

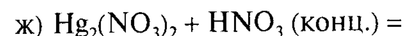

б) $Hg_2(NO_3)_2 + SnCl_2 + HCl =$

в) $HgCl_2 + H_2SnCl_4 =$

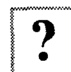
г) $NH_2HgCl + HCl$ (надлишок) =


д) $K_2HgI_4 + NaOH =$

е) $Hg_2NOH + HCl =$


ж) $Hg_2(NO_3)_2 + HNO_3$ (конц.) =

Глава 23
d-ЕЛЕМЕНТИ I ГРУПИ (елементи підгрупи Купруму)



Запитання, задачі і вправи

23.1. У вигляді яких сполук зустрічаються в природі елементи підгрупи Купруму? Як добувають мідь, срібло і золото у вільному стані?

23.2. Де використовують мідь, срібло та золото? В які сплави входить мідь та де їх використовують?

23.3. Дайте характеристику електронної будови атомів Купруму, Аргентуму та Ауруму. Чому металічне золото має жовтий колір?

23.4. Як можна пояснити різку відмінність фізико-хімічних властивостей лужних металів і металів підгрупи Купруму?

23.5. Поясніть, чому для лужних металів відбувається планомірне зменшення першого потенціалу іонізації із збільшенням їхнього порядкового номера, а для металів підгрупи Купруму — найбільший перший потенціал іонізації має Аурум.

23.6. Поясніть, чому елементи підгрупи Купруму можуть мати валентність вище одиниці.

23.7. Які найбільші ступені окиснення характерні для Купруму, Аргентуму та Ауруму? Наведіть відповідні приклади.

23.8. Чому до складу більшості високотемпературних надпровідникових сполук входить купрум оксид?

23.9. Які координаційні числа характерні для Купруму, Аргентуму та Ауруму в сполуках? Наведіть приклади.

23.10. Іони Cu^+ та Na^+ мають приблизно однакові радіуси. Поясніть, чому вони мають різну комплексоутворюючу здатність.

23.11. Охарактеризуйте хімічні властивості міді, срібла та золота. З якими простими речовинами можуть реагувати ці метали? Напишіть рівняння хімічних реакцій.

23.12. Як пояснити, що на повітрі вироби з міді зеленіють, а з срібла — чорніють?

23.13. В яких кислотах можна розчинити мідь, срібло та золото? Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.

23.14. Поясніть, чому мідь, срібло та золото розчиняються у водних розчинах калій ціаніду. Напишіть рівняння хімічних реакцій.

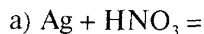
23.15. Як одержати оксиди типу E_2O (E — Cu, Ag, Au) та які їхні властивості? Чи відомі гідроксиди, що відповідають цим оксидам?

23.16. Чи відомі солі одновалентних Купруму, Аргентуму та Ауруму, які здатні дисоціювати у розчині з утворенням одновалентних катіонів?

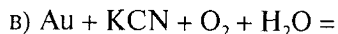
23.17. Чому в розчинах калій ціаніду KCN добре розчиняються AgCl, AgBr і AgI, а в розчині аміаку можна розчинити лише AgCl та AgBr, але не AgI?

23.18. Виходячи зі значень добутку розчинності AgCl і Ag_2S, визначте, чи буде виділятися осад при дії на розчин $K[Ag(CN_2)]$ розчину натрій хлориду; розчину натрій сульфіду.

23.19. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

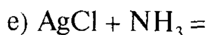

а) $Ag + HNO_3 =$

б) $Au + HCl + Cl_2 =$


в) $Au + KCN + O_2 + H_2O =$

г) $Cu + H_2SO_4$ (конц.) $=$

д) $Au + H_2SeO_4 =$


е) $AgCl + NH_3 =$

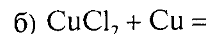
23.20. Наведіть основні принципи застосування сполук Аргентуму у фотографії. Які сполуки Аргентуму використовують у фотографії?

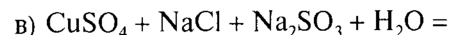
23.21. В чому полягає суть процесу фіксування у фотографії? Чи можна замінити натрій тіосульфат натрій ціанідом?

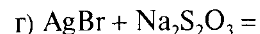
23.22. Яка реакція називається реакцією срібного дзеркала?

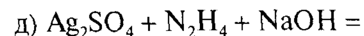
23.23. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

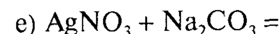
а) $CuSO_4 + KI =$


б) $CuCl_2 + Cu =$


в) $CuSO_4 + NaCl + Na_2SO_3 + H_2O =$


г) $AgBr + Na_2S_2O_3 =$


д) $Ag_2SO_4 + N_2H_4 + NaOH =$

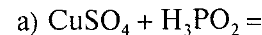

е) $AgNO_3 + Na_2CO_3 =$

23.24. Чому безводний купрум (II) сульфат — білого кольору, а мідний купорос — синього?

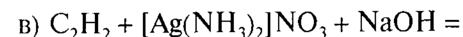
23.25. Напишіть рівняння одержання безводного купрум (II) нітрату. Чи можна одержати цю сполуку шляхом зневоднення її кристалогідрату?

23.26. Як одержати малахіт, лазурит та середній купрум (II) карбонат?

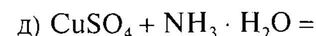
23.27. Напишіть рівняння хімічних реакцій:


а) $CuSO_4 + H_3PO_2 =$

б) $CuI + LiAlH_4$ (ефір) $=$


в) $C_2H_2 + [Ag(NH_3)_2]NO_3 + NaOH =$

г) $CuSO_4 + NaOH + NH_2OH =$


д) $CuSO_4 + NH_3 \cdot H_2O =$

е) $Cu + HCl + H_2O_2 =$

23.28. Напишіть рівняння реакцій одержання CuS і Cu_2S. Чи можна розчинити ці сульфіди в HCl, H_2SO_4 або HNO_3?

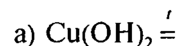
23.29. Що може спостерігатися, якщо на водний розчин $[Ag(NH_3)_2]Cl$ подіяти азотною кислотою? Напишіть рівняння хімічної реакції.

23.30. Як одержати сполуки Аргентуму із ступенем окиснення +2? Наведіть приклади цих сполук і назвіть способи їх одержання.

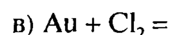
23.31. Охарактеризуйте комплексні сполуки Купруму (II). Наведіть приклади таких сполук.

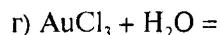
23.32. Для мідного купоросу назвіть координаційне число Купруму, форму координаційного поліедра (з урахуванням ефекту Яна—Теллера) і охарактеризуйте особливості його структури.

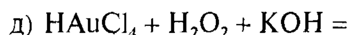
23.33. Напишіть рівняння хімічних реакцій:


а) $Cu(OH)_2 \overset{t}{=}$

б) $Cu(CN)_2 \overset{t}{=}$


в) $Au + Cl_2 =$


г) $AuCl_3 + H_2O =$


д) $HAuCl_4 + H_2O_2 + KOH =$

е) $P + AgNO_3 + H_2O =$

23.34. Охарактеризуйте сполуки Ауруму, в яких він має ступені окиснення +3. Як одержують ці сполуки?

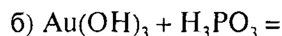
23.35. Охарактеризуйте сполуки Купруму, в яких він має ступені окиснення +3 та +4. Як одержати ці сполуки і чи стійкі вони у водному розчині?

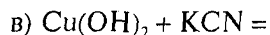
23.36. В яких сполуках Аргентум має ступені окиснення +3 та +5? Як можна одержати ці сполуки?

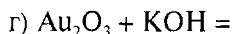
23.37. Охарактеризуйте сполуки Ауруму, в яких він має ступінь окиснення +5. Як одержати ці сполуки та яка їхня стійкість?

23.38. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $Cu(OH)_2 + KClO_2 + KOH =$


б) $Au(OH)_3 + H_3PO_3 =$


в) $Cu(OH)_2 + KCN =$

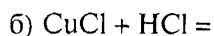

г) $Au_2O_3 + KOH =$

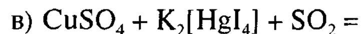
д) $HAuCl_4 + KI =$

е) $CuO \overset{1100\,°C}{=}$

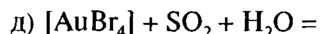
23.39. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

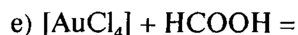
а) $CuCl + NH_3 \cdot H_2O =$


б) $CuCl + HCl =$


в) $CuSO_4 + K_2[HgI_4] + SO_2 =$

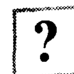
г) $Ag + KCN + HNO_3 =$


д) $[AuBr_4] + SO_2 + H_2O =$


е) $[AuCl_4] + HCOOH =$

Глава 24

d-ЕЛЕМЕНТИ VIII ГРУПИ



Запитання, задачі і вправи

24.1. Елементи ряду Феруму

24.1. Напишіть формули електронної будови атомів Феруму, Кобальту та Нікелю. Які ступені окиснення характерні для цих елементів?

24.2. Де і для чого використовують ізотоп Кобальту ^{60}Co?

24.3. Чому від Феруму до Нікелю стійкість сполук із ступенем окиснення +3 зменшується, а із ступенем окиснення +2 — збільшується?

24.4. Як пояснити, що Ферум, Кобальт та Нікель, маючи різну електронну будову, близькі за хімічними властивостями?

24.5. Назвіть основні мінерали, які містять Ферум, Кобальт, Нікель. Наведіть основні способи одержання цих металів у вільному стані.

24.6. Напишіть рівняння основних хімічних реакцій, які відбуваються при доменному процесі.

24.7. У чому суть конвертерного та мартенівського способів виплавляння сталі? Які хімічні реакції є основою цих процесів?

24.8. Опишіть спосіб прямого одержання сталі з руди, минаючи доменний процес.

24.9. Що таке цементація, алітування та азотування сталі та для чого ці процеси проводять?

24.10. Які існують кристалічні видозміни заліза і чим вони відрізняються одна від одної?

24.11. Поясніть природу феромагнетизму. Які метали можуть виявляти феромагнетизм?

24.12. Що таке «нікель Ренея»? Як його одержують та де використовують?

24.13. Напишіть рівняння реакцій, які забезпечують виплавляння особливо чистого заліза.

24.14. Яке положення займають Ферум, Кобальт, Нікель у ряду напруг? Як ці метали взаємодіють з кислотами та чи взаємодіють вони з водою?

24.15. Як одержати пірофорне залізо? Чому звичайне залізо на відміну від пірофорного взаємодіє з киснем повітря досить повільно?

24.16. З якими неметалами взаємодіють залізо, кобальт та нікель? Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.

24.17. Чому корозія заліза на повітрі відбувається набагато швидше, ніж кобальту і нікелю?

24.18. Напишіть рівняння хімічних реакцій, які відбуваються при корозії заліза.

24.19. Які існують методи запобігання корозії заліза?

24.20. Як одержати карбоніли Феруму, Нікелю та Кобальту? Чому вони мають різний склад?

24.21. Яке практичне значення має нікель карбоніл?

24.22. Які координаційні числа характерні для Феруму, Кобальту та Нікелю в різних сполуках? Наведіть відповідні приклади.

24.23. Як добути $K_3[Ni(CN)_4]$, $K_4[Ni(CN)_4]$ та $K_3[Co(CN)_4]$? Які ступені окиснення мають Кобальт і Нікель у цих сполуках?

24.24. Як добути FeO, CoO і NiO та відповідні гідроксиди? Охарактеризуйте кислотно-лужні властивості цих сполук. Чому формули оксидів FeO і CoO значною мірою ідеалізовані?

24.25. Як можна пояснити велику різницю в температурах плавлення FeF_2 (1100 °C) і $FeCl_2$ (667 °C)?

24.26. Напишіть рівняння якісних реакцій на іони двовалентних Феруму, Кобальту, Нікелю.

24.27. Порівняйте амінні та ціанідні комплекси двовалентних Феруму, Кобальту, Нікелю, їхній склад та стійкість.

24.28. Визначте pH водної суспензії нікель (II) гідроксиду.

24.29. Чи можна одержати осади FeS, CoS і NiS, якщо пропускати сірководень крізь розчини солей ESO_4 (E — Fe, Co, Ni), концентрація солей у розчині дорівнює 0,01 *M*? Свою думку аргументуйте.

24.30. Напишіть рівняння реакцій одержання E_2O_3 та $E(OH)_3$ (E — Fe, Co, Ni).

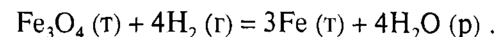
24.31. Чи можна одержати у водному розчині карбонати феруму, кобальту та нікелю, якщо ці метали мають ступені окиснення +2 та +3?

24.32. Як змінюється стійкість сполук E (III) у ряду Fe — Co — Ni? Якого типу сполуки найбільш характерні для Co (III)?

24.33. Напишіть по три рівняння реакцій, в яких солі Ферум (II) є відновниками, а солі Ферум (III) — окисниками.

24.34. Назвіть якісні реакції на іони Fe^{3+}. Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.

24.35. Використовуючи термодинамічні дані, визначте можливість перебігу реакції за стандартних умов:



$$Fe_3O_4\ (т) + 4H_2\ (г) = 3Fe\ (т) + 4H_2O\ (р)\ .$$

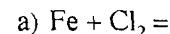
24.36. Чи можна одержати прості солі Co^{3+} та Ni^{3+}? Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.

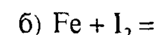
24.37. Порівняйте здатність до гідролізу солей $FeCl_2$ та $FeCl_3$; $FeCl_3$ та $NaFeO_2$.

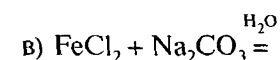
24.38. Поясніть, чому водні розчини солей феруму (III) мають буре забарвлення та як зменшити інтенсивність цього забарвлення.

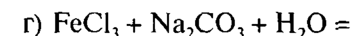
24.39. Поясніть сильні відновлювальні властивості комплексів Кобальту (II).

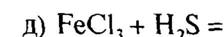
24.40. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

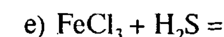

а) $Fe + Cl_2 =$


б) $Fe + I_2 =$


в) $FeCl_2 + Na_2CO_3 \overset{H_2O}{=}$


г) $FeCl_3 + Na_2CO_3 + H_2O =$


д) $FeCl_3 + H_2S =$


е) $FeCl_3 + H_2S =$

24.41. Чому ферум (III) хлорид використовують як реактив для демеркуризації? Напишіть рівняння реакції.

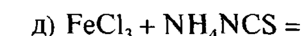
24.42. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $FeCl_2 + (NH_4)_2S + H_2O =$

б) $FeCl_3 + (NH_4)_2S + H_2O =$

в) $FeCl_3 + KI =$

г) $FeCl_3 + Cu =$


д) $FeCl_3 + NH_4NCS =$

е) $K_4\,[Fe\,(CN)_6] + FeCl_3 =$

24.43. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $K_3[Fe\,(CN)_6] + FeSO_4 =$

б) $Fe(CO)_5 + H_2SO_4 =$

в) $FeS_2 + HNO_3$ (конц.) =

г) $Fe_3O_4 + HCl =$

д) $FeSO_4 + HNO_3$ (конц.) =

е) $Fe + S =$

24.44. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $CoCl_2 + NH_3 + H_2O + O_2 =$

б) $Co(NO_3)_2 \stackrel{t}{=}$

в) $Ni(NO_3)_2 \stackrel{t}{=}$

г) $NiCl_2 + NH_3 =$

д) $CoCl_2 + KNO_2 + CH_3COOH =$

е) $NiCl_2 + NaOH + Br_2 =$

24.45. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $Co_3O_4 + HCl =$

б) $NiSO_4 + NaOH + CaOCl_2 =$

в) $Co(OH)_2 + H_2O_2 =$

г) $[Co(NH_3)_6]Cl_2 + O_2 + NH_4Cl =$

д) $Ni(OH)_3 + HCl =$

е) $[Ni(NH_3)_6]Cl_2 + KCN =$

24.46. Напишіть рівняння хімічних реакцій, які відбуваються при заряджанні та розряджанні нікель-залізного акумулятора. Які переваги та недоліки має цей акумулятор порівняно зі свинцевим?

24.47. Поясніть, чому немає ферум (III) йодиду та ціаніду. Напишіть рівняння реакцій, які відбуваються при зливанні відповідних розчинів.

24.48. Як одержати ферати та які властивості цих сполук? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

24.49. Поясніть природу π-комплексів. Як утворюється фероцен та які властивості цієї сполуки?

24.50. Чому іони $[Fe(CN)_6]^{3-}$ мають парамагнітні властивості, а іони $[Fe(CN)_6]^{4-}$ — діамагнітні?

24.51. Що відбувається при доливанні розчину лугу до водного розчину $[Ni(NH_3)_4]Cl_2$; до розчину $K_2[Ni(CN)_4]$? Як пояснити ці відмінності?

24.52. Що відбувається, якщо до розчину нікель (II) сульфату прилити розчин натрій гіпофосфіту? Напишіть рівняння хімічної реакції.

24.53. Використовуючи таблиці значень стандартних електродних потенціалів, визначте, чи можна відновити Ni^{2+} та Co^{2+} до металів гідразином у розчинах при таких значеннях pH: 0; 4; 12.

24.54. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $FeCl_3 + KOH + Br_2 =$

б) $Na_2FeO_4 + H_2O =$

в) $Na_2FeO_4 + MnSO_4 + H_2O =$

г) $Na_2FeO_4 + NH_3 \cdot H_2O =$

д) $Fe_2O_3 + KNO_3 + KOH \stackrel{t}{=}$

е) $Na_2FeO_4 + Ba(NO_3)_2 =$

24.55. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $Fe_2(SO_4)_3 + NH_2OH =$

б) $K_4[Fe(CN)_6] + KMnO_4 + ... =$

в) $CoCl_2 + K_2S_2O_8 + KOH =$

г) $FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + ... =$

д) $FeSO_4 + KMnO_4 + ... =$

е) $Fe_2(SO_4)_3 + CrSO_4 =$

24.2. Платинові метали

24.56. У чому виявляється подібність платинових металів та які фактори її зумовлюють?

24.57. На які пари елементів, особливо подібні за властивостями, можна поділити платинові метали?

24.58. Як здійснюють афінаж платинових металів?

24.59. Напишіть рівняння хімічних реакцій, за допомогою яких можна перевести платинові метали у розчин.

24.60. Які платинові метали взаємодіють з воднем?

24.61. З якими простими речовинами взаємодіють платинові метали? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

24.62. Які речовини та чому не можна нагрівати у платиновому посуді?

24.63. Які є карбоніли платинових металів? Напишіть рівняння хімічних реакцій їх одержання.

24.64. В чому виявляється подібність елементів VIII групи по вертикалі: Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir та Ni, Pd, Pt?

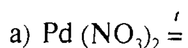
24.65. Поясніть, чому хімічна активність металів різко зменшується при переході від елементів ряду заліза до елементів ряду платинових металів.

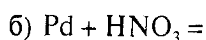
24.66. Як пояснити відмінність у найбільш характерних ступенях окиснення платинових металів?

24.67. Для яких платинових металів характерний ступінь окиснення +2 та як ці сполуки одержують?

24.68. Які координаційні числа характерні для платинових металів у сполуках із ступенем окиснення +2? Яку форму мають координаційні іони? Наведіть приклади.

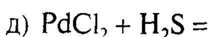
24.69. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

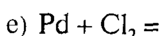

а) $Pd(NO_3)_2 \overset{t}{=}$


б) $Pd + HNO_3 =$

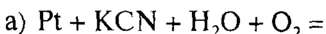
в) $Pd + H_2SO_4$ (конц.) =

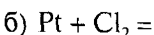
г) $PdCl_2 + CO + H_2O =$

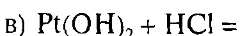

д) $PdCl_2 + H_2S =$

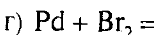

е) $Pd + Cl_2 =$

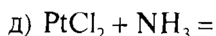
24.70. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

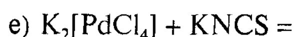

а) $Pt + KCN + H_2O + O_2 =$


б) $Pt + Cl_2 =$


в) $Pt(OH)_2 + HCl =$


г) $Pd + Br_2 =$


д) $PtCl_2 + NH_3 =$

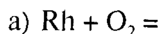

е) $K_2[PdCl_4] + KNCS =$

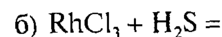
24.71. Які платинові метали мають у своїх сполуках ступінь окиснення +3 та як ці сполуки одержують?

24.72. Яку форму мають координаційні іони платинових металів із ступенем окиснення +3? Гібридизацією яких орбіталей можна пояснити таку форму координаційних поліедрів?

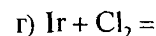
24.73. Охарактеризуйте властивості оксидів та гідроксидів платинових металів із ступенями окиснення +2 та +3.

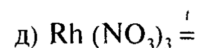
24.74. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

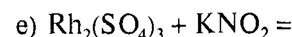

а) $Rh + O_2 =$


б) $RhCl_3 + H_2S =$

в) $Rh + KHSO_4 \overset{t}{=}$


г) $Ir + Cl_2 =$


д) $Rh(NO_3)_3 \overset{t}{=}$

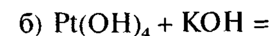

е) $Rh_2(SO_4)_3 + KNO_2 =$

24.75. Які платинові метали мають у своїх сполуках ступінь окиснення +4? Напишіть рівняння хімічних реакцій одержання цих сполук.

24.76. Яке координаційне число характерне для платинових металів із ступенем окиснення +4? Наведіть відповідні приклади.

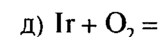
24.77. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

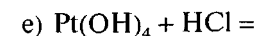
а) $Pt + HCl + HNO_3 =$


б) $Pt(OH)_4 + KOH =$

в) $Ru + S =$

г) $Rh + KNO_3 \overset{t}{=}$


д) $Ir + O_2 =$


е) $Pt(OH)_4 + HCl =$

24.78. Чому хімія платинових металів є переважно хімією координаційних сполук? Чи існують прості солі платинових металів? Наведіть приклади.

24.79. Поясніть, чому на відміну від інших перехідних металів для платинових металів, наприклад платини (IV), можна легко одержати октаедричні комплекси, в яких всі шість лігандів різні.

24.80. Для яких платинових металів характерне утворення сполук із ступенем окиснення +6? Наведіть приклади.

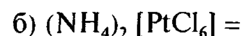
24.81. Яке координаційне число мають у сполуках платинові метали із ступенем окиснення +6?

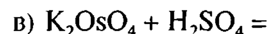
24.82. Охарактеризуйте оксиди та гідроксиди платинових металів зі ступенями окиснення +4 та +6.

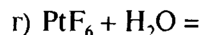
24.83. Яка сполука платини відіграла істотну роль у розвитку хімії благородних газів? Як отримали цю сполуку?

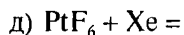
24.84. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

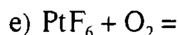
а) $Os + KNO_3 + KOH =$


б) $(NH_4)_2[PtCl_6] =$


в) $K_2OsO_4 + H_2SO_4 =$


г) $PtF_6 + H_2O =$


д) $PtF_6 + Xe =$

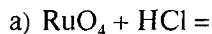

е) $PtF_6 + O_2 =$

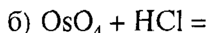
24.85. Які платинові метали утворюють сполуки із ступенем окиснення +8? Наведіть приклади.

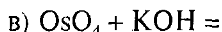
24.86. Який кислотно-лужний характер мають OsO_4 та RuO_4?

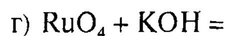
24.87. Поясніть різний ступінь окиснення осмію в сполуках, які одержують при його взаємодії з киснем, фтором та хлором.

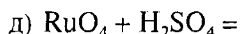
24.88. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

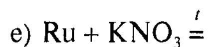

а) $RuO_4 + HCl =$


б) $OsO_4 + HCl =$


в) $OsO_4 + KOH =$

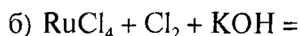

г) $RuO_4 + KOH =$

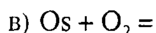

д) $RuO_4 + H_2SO_4 =$

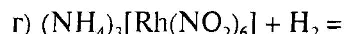

е) $Ru + KNO_3 \overset{t}{=}$

24.89. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

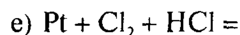
а) $K_2RuO_4 + Cl_2 =$


б) $RuCl_4 + Cl_2 + KOH =$


в) $Os + O_2 =$


г) $(NH_4)_3[Rh(NO_2)_6] + H_2 =$

д) $Pt + KOH + H_2O_2 =$


е) $Pt + Cl_2 + HCl =$

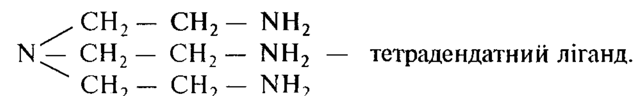
Глава 25
ХІМІЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК

25.1. Основні поняття координаційної хімії. Класифікація та номенклатура координаційних сполук. Методи синтезу координаційних сполук

Координаційними, або *комплексними*, називаються складні групи атомів, що утворилися внаслідок сполучення певного атома з кількома іншими атомами, іонами чи молекулами, і в хімічних реакціях ведуть себе як одна часточка.

В комплексній сполуці можна виділити *центральний атом*, або комплексоутворювач, навколо якого розташовані *ліганди*.

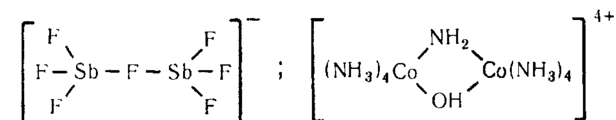
Ліганди і центральний атом утворюють *внутрішню координаційну сферу*. Загальна кількість σ-зв'язків, яку утворює центральний атом з лігандами, називається *координаційним числом* центрального атома. Кількість місць, які займає координована група у внутрішній координаційній сфері, називається *координаційною ємністю* цієї групи. Деякі ліганди (Cl^-, Br^-, OH^-, CN^-, NH_3, H_2O та ін.), що займають у координаційній сфері одне місце, називаються *монодентатними*, а ліганди, які займають у координаційній сфері кілька місць, — *полідентатними*. Наприклад, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, $H_2NCH_2-CH_2NH_2$ — бідентатні, $H_2NCH_2-CHNH_2-CH_2NH_2$ — тридентатні,



— тетрадендатний ліганд.

Найбільша дентатність досягається в органічних лігандах типу основ Шиффа, комплексонах і макроциклічних лігандах. Такі ліганди можуть бути навіть дванадцятидентатними.

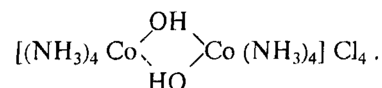
Поряд з моноядерними комплексами, що мають лише один центральний атом, існують поліядерні комплекси, в яких міститься два або більше центральних атомів-комплексоутворювачів. Ці атоми можуть бути зв'язані між собою містковими зв'язками, наприклад:



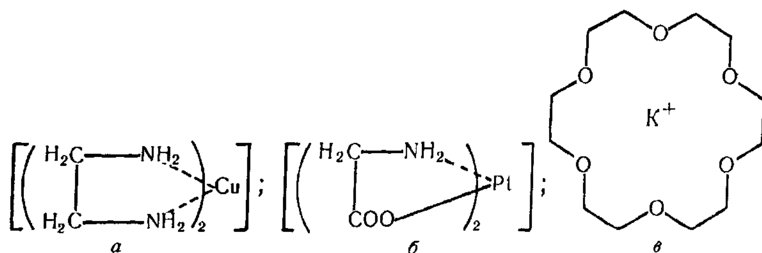
Найбільш поширена класифікація координаційних сполук грунтується на природі центрального атома і лігандів та характеру зв'язку між ними. За нею можна виділити такі основні групи координаційних сполук.

1. *Одноядерні сполуки з позитивним ступенем окиснення центрального атома.* До них належать ацидокомплекси (містять лише координовані кислотні залишки), сполуки амінного типу, гідроксокомплекси, аквакомплекси тощо. Наприклад, $K_3[AlF_6]$, $H[AuCl_4]$, $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$, $K_2[Zn(OH)_4]$.

2. *Багатоядерні сполуки з позитивним ступенем окиснення центрального атома.* Центральні атоми зв'язані між собою містковими лігандами. Наприклад, Al_2Cl_6, $[Pd(CN)_2]_n$, $K_2Cr_2O_7$,



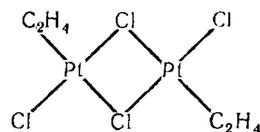
3. *Циклічні сполуки*, які поділяють на такі підгрупи: *хелатні (а), внутрішньокомплексні (б), макроциклічні (в).* Як приклади можна навести такі сполуки:



4. *Сполуки з нульовим та негативним ступенем окиснення центрального атома.* Наприклад, $Cs[I(I_2)_4]$, $Na[Co(CO)_4]$, $[Fe(CO)_5]$, $[Cr(CO)_6]$.

5. *Кластерні сполуки*, тобто сполуки з міцними зв'язками метал — метал. Ці сполуки не мають місткових зв'язків, чим і відрізняються від багатоядерних сполук. Наприклад, $[Mo_6Cl_8]Cl_4$, $[Ta_6Cl_{12}]Cl_2$.

6. *Сполуки, утворення яких зумовлене наявністю π-зв'язків (π-комплекси).* Серед цих сполук є так звані *сендвічеві* сполуки. Наприклад, $K[PtCl_3(CH_2{=}CH_2)]$, $[Cr(C_6H_6)_2]$, $[Fe(C_5H_5)_2]$,



7. *Сполуки, які містять координовані молекули* H_2, N_2 та O_2. Наприклад, гемоглобін, $[Ru(N_2)_2(NH_3)_4]Cl_2$.

Уперше систему назв координаційних сполук розробив А. Вернер, але за його номенклатурою не можна назвати координаційні сполуки, в яких центральний атом має нульовий або негативний ступінь окиснення. Тому Міжнародний союз чистої та прикладної хімії (IUPAC) запропонував нові правила номенклатури координаційних сполук. За цією номенклатурою формулу комплексу записують у квадратних дужках і першим ставлять символ центрального атома. Потім записують позначення аніонних лігандів в алфавітному порядку, а за ними також в алфавітному порядку — позначення катіонних та нейтральних лігандів. Наприкінці записують місткові ліганди у порядку зростання місткової ємності (кількості з'єднаних центрів). Місткові ліганди позначають грецькою літерою μ_n (n — кількість з'єднаних центральних атомів). Катіонні та нейтральні атоми комплекси не одержують у назвах спеціальних закінчень. Аніонні комплекси мають суфікс -ат, що додається до кореня назви центрального атома, наприклад:

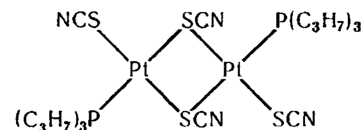
$[CuCl_4]^{2-}$ — тетрахлорокупрат (II)-іон;

$[Ni(CO)_4]$ — тетракарбонілнікель;

$[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ — гексааквакальцій-катіон;

$[AuCl_4]^-$ — тетрахлороаурат (III)-іон.

У назвах поліядерних комплексів першими перелічують місткові ліганди у порядку зменшення місткової ємності, наприклад, сполука називається: ди-μ-тіоціанато-*S*-біс[дитіо-



ціанатобіс(трипропілфосфін)платина(II)]. У цьому прикладі курсивом після назви місткового ліганду вказано містковий атом.

Аніонні ліганди називають, добавляючи до назв аніонів закінчення -о, а назви нейтральних та катіонних лігандів не відрізняються від назв відповідних молекул та катіонів і записують у назві комплексу у дужках (крім винятків: аква, амін, карбоніл, нітрозил). Наприклад, координований сульфат-аніон матиме назву сульфато, фторид-іон — фторидо тощо. Кількість лігандів у координаційній сфері вказують за допомогою префіксів ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, окта- тощо. Для складних лігандів їх кількість вказують за допомогою префіксів біс- (два), трис- (три), тетракіс- (чотири), пентакіс- (п'ять) тощо.

Ступінь окиснення центрального атома вказують за допомогою римської або арабської цифри з певним знаком, які наводять наприкінці назви комплексу у дужках. Наприклад,

$[PtCl_2\{P(OCH_3)_3\}_2]$ — біс(триметоксофосфін)дихроплатина(II);

$[Co(SO_4)(NH_3)_5]^+$ — пентаамінсульфатокобальт(1+)-катіон.

Назви сполук-електролітів будують за порядком запису формули — спочатку катіон, а потім аніон. Наприклад,

$[Ir(NH_3)_6]Cl_3$ — гексаамініридій(III)-хлорид;

$K_4[Fe(CN)_6]$ — калій гексаціаноферат(II);

$K[Cr(CN)_4(H_2O)_2]$ — калій діакватетраціанохромат(III).

Координаційні сполуки можна одержувати з водних та неводних розчинів, розплавів, при взаємодії компонентів у твердій та газовій фазах. Для синтезу координаційних сполук дуже часто використовують *реакції заміщення* або *подвійного обміну* у водних та неводних розчинах. Утворення координаційних сполук може супроводжуватися реакціями *окиснення-відновлення*. Важливим способом синтезу координаційних сполук є *темплатний синтез* (або реакції на матрицях) — це синтез координаційних сполук з одночасним синтезом лігандів. При синтезі тих чи інших координаційних сполук іноді використовують правила, які встановлені експериментально. Найчастіше — це правило *транс*-впливу координованих груп Черняєва. Суть цього правила полягає в тому, що в координаційній сфері ліганди, які перебувають у *транс*-положенні один до одного, значною мірою впливають один на одного. Цей взаємний вплив приводить до послаблення або посилення зв'язку лігандів, які займають *транс*-положення, з центральним атомом. За здатністю виявляти *транс*-вплив у сполуках платини (II), ліганди можна розмістити у такий ряд:

$$C_2H_4 \cong CN^- \cong CO > NO_2^- > I^- \cong SCN^- > Br^- > Cl^- > NH_3 > py > H_2O,$$

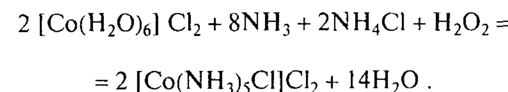
де *py* — молекула піридину.

Наприклад, розчинення безводного хром (III) хлориду у рідкому аміаці з наступною кристалізацією розчину дає змогу легко одержати $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$.

При розчиненні безводного купрум (II) сульфату у воді утворюється мідний купорос $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$. Якщо до цього розчину долити надлишок розчину аміаку, то молекули аміаку заміщують молекули води і розчин з блакитного перетворюється на темно-синій.

Координаційні сполуки Co^{3+} часто одержують окисненням сполук Co^{2+}. Це пов'язано з тим, що для координаційних солей Кобальту (II) швидше протікають реакції заміщення у координаційній сфері. Якщо до водного розчину $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ долити

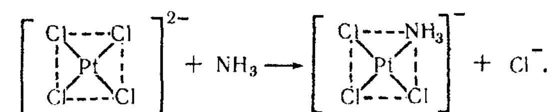
водний розчин аміаку, хлориду амонію та 30 %-й розчин гідроген пероксиду, то одержимо:



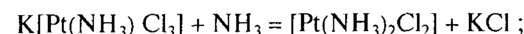
$$2\,[Co(H_2O)_6]\,Cl_2 + 8NH_3 + 2NH_4Cl + H_2O_2 =$$
$$= 2\,[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 14H_2O\ .$$

Використовуючи правило *транс*-впливу, легко синтезувати *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Спочатку проведемо реакцію:

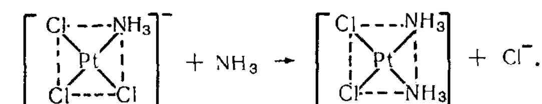
$$K_2[PtCl_6] + NH_3 = K[Pt(NH_3)Cl_3] + KCl\ ;$$



Транс-вплив іона Cl^- більший, ніж молекули NH_3, тому іон Cl^-, який знаходиться у *транс*-положенні щодо молекули NH_3, міцніше зв'язаний з іоном Pt^{2+}, ніж інші два іони Cl^-. При подальшій дії аміаку утворюється *цис*-сполука:



$$K[Pt(NH_3)\,Cl_3] + NH_3 = [Pt(NH_3)_2Cl_2] + KCl\ ;$$



■ **Приклад 1.** Визначте заряди комплексних іонів, які утворює Хром (III) та Кобальт (III): а) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]$; б) $[Co(NH_3)_5Cl]$.

Розв'язання. Заряди іонів Хрому (III) та Кобальту (III) приймаємо рівними +3, заряди молекул води та аміаку дорівнюють нулю, а заряди хлорид-іонів становлять −1. Тоді заряди комплексних іонів відповідно дорівнюють:

а) $(+3) + 2(-1) = +1$; б) $(+3) + (-1) = +2$.

Відповідь. Заряди комплексних іонів становлять: а) +1; б) +2.

■ **Приклад 2.** Назвіть такі координаційні сполуки:

а) $[Co(NH_3)_3Cl_3]$; б) $[Ag(NH_3)_2]ClO_4$; в) $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

Відповідь. а) трихлоротриамінкобальт; б) діаміnаргентум (I) перхлорат; в) натрій гексанітрокобальтат (III).

Запитання і вправи

25.1. Які сполуки називають координаційними? Реалізація якого типу хімічного зв'язку для них обов'язкова? Чому координаційні сполуки називають також і комплексними? Чи тотожні ці два поняття?

25.2. Який атом (іон) називають центральним? Що таке ліганд та координаційна сфера?

25.3. Атоми (іони) яких елементів найчастіше здатні бути у ролі комплексоутворювачів? Які іони та молекули виявляють властивості лігандів? Відповідь обгрунтуйте.

25.4. Дайте визначення координаційного числа. Від яких факторів залежить його значення? Чи існує зв'язок між значенням координаційного числа та зарядом центрального атома? Якщо так, то яка?

25.5. Чи можна вважати, що координаційне число дорівнює кількості лігандів у координаційній сфері? Обгрунтуйте відповідь та наведіть приклади.

25.6. Чи може певний атом-(іон-)комплексоутворювач виявляти різні координаційні числа і чому? Наведіть приклади.

25.7. Що таке дентатність ліганду? Чи стала це величина? Наведіть приклади монодентатних лігандів та лігандів, які здатні бути бідентатними та полідентатними.

25.8. Визначте заряд комплексного іона, ступінь окиснення та координаційне число центрального атома (комплексоутворювача) в таких сполуках: $K[Ag(CN)_2]$; $[Cu(NH_3)_4]SO_4$; $Na_3[Al(OH)_6]$; $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$; $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$; $(NH_4)_2 \times$ $\times [Be(CO_3)_2]$. Дайте назву цим сполукам і напишіть рівняння їх дисоціації. Як прийнято в хімічній літературі вказувати порядок лігандів у координаційній сфері?

25.9. Напишіть координаційні формули таких сполук: натрій тетрагідроксоцинкату, пентаміносульфатокобальт (III) нітрату, аквадамінохлоропаладій (II) хлориду, калій хлоропентагідроксоплатини (IV), триамінотрихлорокобальт, тетрамінопаладій (II) тринітрохлоропаладату (II). Які з цих сполук є електролітами, а які — неелектролітами?

25.10. Складіть координаційні формули сполук платини сумарного складу $PtCl_4 \cdot 2NH_3$; $PtCl_4 \cdot 4NH_3$; $PtCl_4 \cdot 6NH_3$, враховуючи, що координаційне число платини (IV) дорівнює 6. Назвіть сполуки, які мають властивості електролітів.

25.11. При взаємодії бісмут (III) йодиду з калій йодидом утворюється $K[BiI_4]$. Чому цю сполуку записують саме так, а не $Bi[KI_4]$?

25.12. Як буде змінюватися заряд комплексного іона $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ при поступовому заміщенні молекул аміаку на іон NO_2^-?

25.13. Складіть координаційні формули сполук, які мають такі сумарні склади: $CoCl_3 \cdot 3NH_3 \cdot 2H_2O$; $2KNO_2 \cdot Co(NO_2)_3 \times$ $\times NH_3$; $Ba(SCN)_2 \cdot 2Cr(SCN)_3 \cdot 4NH_3$; $NH_4F \cdot VF_3 \cdot 2H_2O$. Дайте назву цим сполукам. Координаційне число центральних атомів дорівнює 6. Обгрунтуйте вибір елемента-комплексоутворювача.

25.14. Яка координаційна формула сполуки $PtCl_4 \cdot NH_3 \times$ $\times KCl$, якщо при зливанні водних розчинів сполуки з аргентум (I) нітрату аргентум (I) хлорид не утворюється?

25.15. Складіть координаційні формули сполук складу $CrCl_3 \cdot 5NH_3$ та $CrCl_3 \cdot 6NH_3$. При цьому треба врахувати, що аргентум (I) нітрат осаджує весь хлор з однієї сполуки (якої саме?) та 2/3 кількості хлору з іншої.

25.16. Електропровідність розчинів сполук $PdCl_2 \cdot 3NH_3$ та $PdCl_2 \cdot 4NH_3$ наближено співпадає з такими для розчинів KCl та $BaCl_2$ з відповідно рівними молярними концентраціями. Виходячи з цього виведіть координаційні формули сполук.

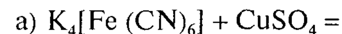
25.17. У чому відмінність хімічної природи та властивостей солей $Ni(NH_3)_6SO_4$ та $Ni(NH_3)_2(SO_4)_2$; $KCl \cdot MgCl_2$ та $KCl \cdot HgCl_2$?

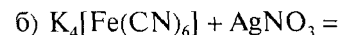
25.18. До розчинів солей складу $K_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ та $3KCN \cdot Fe(CN)_3$ долили розчин їдкого натру. Осад ферум (III) гідроксиду випав лише в одному випадку. Поясніть те, що спостерігається при зливанні розчинів, та напишіть рівняння реакцій.

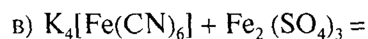
25.19. Відомо, що аргентум (I) хлорид розчиняється у розчинах аміаку, натрій тіосульфату, калій ціаніду. Напишіть рівняння відповідних реакцій у молекулярній та іонній формах з урахуванням того, що Аргентум має в цих сполуках координаційне число 2.

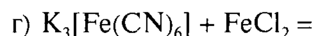
25.20. При доливанні до розчину цинк нітрату розчину аміаку у порядку зростання спочатку з'являється осад, який потім зникає внаслідок утворення комплексної сполуки. Якщо до одержаного розчину долити надлишок розчину калій ціаніду, то утворюється нова комплексна сполука. Напишіть рівняння реакцій, які відбуваються в розчинах.

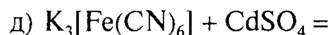
25.21. Напишіть рівняння обмінних реакцій за участю комплексних сполук:

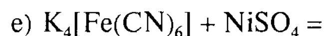
а)  $K_4[Fe(CN)_6] + CuSO_4 =$

б)  $K_4[Fe(CN)_6] + AgNO_3 =$

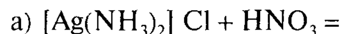

в) $K_4[Fe(CN)_6] + Fe_2(SO_4)_3 =$

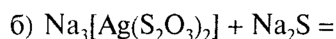

г) $K_3[Fe(CN)_6] + FeCl_2 =$

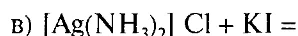

д) $K_3[Fe(CN)_6] + CdSO_4 =$


е) $K_4[Fe(CN)_6] + NiSO_4 =$

25.22. Напишіть рівняння реакцій, які відбуваються з руйнуванням комплексних сполук або утворенням нових:


а) $[Ag(NH_3)_2]\,Cl + HNO_3 =$


б) $Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + Na_2S =$


в) $[Ag(NH_3)_2]\,Cl + KI =$

г) $K_3[Fe(CN)_6] + NaF =$

д) $K[Al(OH)_4] + CH_3COOH$ (надлишок) =

е) $[Zn(NH_3)_4]SO_4 + KCN$ (надлишок) =

25.23. Які координаційні сполуки називаються поліядерними? Які атоми та групи атомів найчастіше відіграють роль містка при утворенні цих сполук? Відповідь обгрунтуйте, наведіть відповідні приклади.

25.24. Які комплексні сполуки називаються хелатними? Наведіть приклади хелатоутворюючих лігандів. Від чого залежить стійкість хелатних комплексів?

25.25. Які хелатні сполуки називаються внутрішньокомплексними? Поясніть це на прикладі двох наведених хелатів: $[Pt(en)_2]Cl_2$ та $[Pt(NH_2CH_2COO)_2]Cl_2$ (*en* — етилендіамін). Наведіть ще кілька прикладів.

25.26. Чи можна назвати кристалогідрати комплексними сполуками? Відповідь обгрунтуйте.

25.2. Просторова інтерпретація координаційних чисел. Ізомерія координаційних сполук

Координаційне число центрального атома може змінюватися від 2 до 12. Значення координаційного числа залежить від ступеня окиснення центрального атома та його електронної будови, природи лігандів та деяких інших факторів. Найчастіше зустрічаються координаційні числа 4, 5 та 6.

Значення координаційного числа визначає просторову будову внутрішньої сфери комплексу (при відсутності примусової координації).

Для координаційного числа 2 можливі дві геометричні конфігурації: лінійна, наприклад $[Ag(NH_3)_2]^-$, та кутова. Сполук з координаційним числом 3 небагато і для них найхарактернішою є конфігурація плоского трикутника $[HgI_3]^-$, але інколи буває і тригональна піраміда. Якщо координаційне число 4, то координаційна сфера може мати форму квадрата $[Pd(NH_3)_4]^{2-}$ або тетраедра $[Co(NCS)_4]^{2-}$. Пентакоординаційні комплекси мають тетрагонально-пірамідальну $[Ni(CN)_5]^{3-}$ або тригонально-біпірамідальну $[CrCl_3\{N(CH_3)_3\}_2]$ будову координаційної сфери. Координаційне число 6 реалізується у вигляді октаедра $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ або тетрагональної біпіраміди $[Cu(SCN)_2(NH_3)_4]$. Інколи координаційне число 6 реалізується у вигляді тригональної призми. Для координаційного числа 7 відомі три геометричні поліедри: тригональна призма, в якій сьомий ліганд знаходиться над центром однієї з граней призми $[NbF_7]^{2-}$; пентагональної біпіраміди $[ZrF_7]^{3-}$; тетрагональної біпіраміди, в якій сьомий ліганд розміщений над центром однієї з граней $[NbOF_6]^{3-}$. Сполуки з координаційним числом 8 можуть мати такі геометричні поліедри: куб $[TaF_8]^{3-}$, додекаедр $[Mo(CN)_8]^{3-}$, квадратну антипризму $[TaF_8]^{3-}$, гексагональну біпіраміду $[NpO_2(CH_3COO)_3]^{2-}$. Координаційне число 9 реалізується у вигляді тришапкової тригональної призми, коли три атоми розташовані навпроти трьох вертикальних граней призми $[HfF_9]^{5-}$. В останні роки синтезовано ряд сполук, в яких центральний атом має координаційні числа 10 та 12.

Якщо кажуть про форму координаційного поліедра, то найлегше її зрозуміти, коли ліганди мають дентатність 1. Із зростанням дентатності лігандів на форми координаційних поліедрів все більше впливає просторова напруженість лігандів. Особливо це стосується будови комплексів з макроциклічними лігандами.

Для координаційних сполук характерне явище ізомерії. Найчастіше зустрічаються такі її види:

геометрична ізомерія (*цис-* та *транс-*ізомерія) наведена на рис. 25.1;

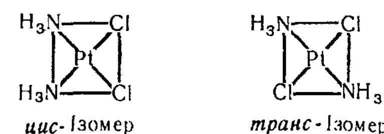


Рис. 25.1. Приклад геометричної ізомерії

оптична ізомерія (існування двох форм ізомерів, одна з яких є дзеркальним відображенням іншої) наведена на рис. 25.2.

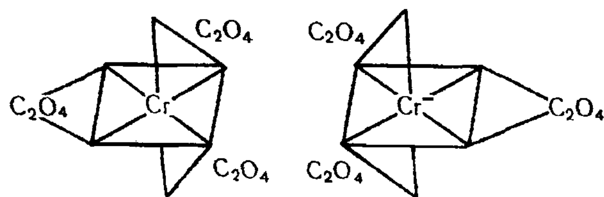
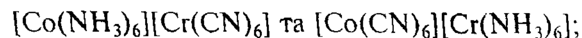


Рис. 25.2. Приклад оптичної ізомерії

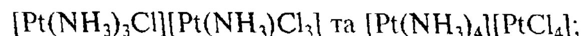
Такі пари ізомерів називаються *енантіомерами*, а центральний атом у цих ізомерах — *асиметричним*, або *хіральним, центром*;

координаційна ізомерія



$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ та $[Co(CN)_6][Cr(NH_3)_6]$;

координаційна полімерія



$[Pt(NH_3)_3Cl][Pt(NH_3)Cl_3]$ та $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$;

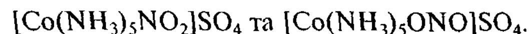
сольватна ізомерія

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ та $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$;

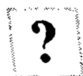
іонізаційна ізомерія

$[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ та $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$;

ізомерія зв'язку



$[Co(NH_3)_5NO_2]SO_4$ та $[Co(NH_3)_5ONO]SO_4$.

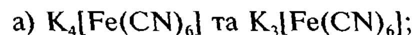


Запитання і вправи

25.27. З частинок Cr^{3+}, H_2O, OH^- та Na^+ складіть усі можливі координаційні формули сполук хрому та назвіть ці сполуки. Координаційне число хрому (III) дорівнює 6.

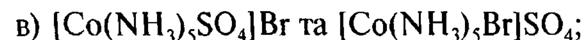
25.28. Назвіть типи ізомерів, які можливі для комплексних сполук. Наведіть характерні приклади для кожного типу ізомерії.

25.29. Чи будуть ізомерами такі пари сполук:



а) $K_4[Fe(CN)_6]$ та $K_3[Fe(CN)_6]$;

б) $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ та $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$;



в) $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ та $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$;

г) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ та $[Co(NH_3)_6]Cl_2$?

Назвіть типи ізомерії, які характеризують ці приклади.

25.30. Напишіть формули іонізаційних ізомерів для комплексів $[Co(NH_3)_4Cl_2]SO_4$ та $[Ni(NH_3)_4Cl_2]Br_2$.

25.31. Які геометричні фігури є основою будови комплексів з координаційним числом від 2 до 6?

25.32. Які геометричні фігури є основою будови комплексів з координаційним числом від 7 до 10? Чи часто зустрічаються такі великі координаційні числа та для яких атомів вони характерні?

25.33. Наведіть геометричну будову всіх ізомерів октаедричного комплексу MA_2B_4 (A та B — монодентатні ліганди). Чи можливі серед них оптичні ізомери (якщо так, то які)?

25.34. Чи може комплекс $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ мати оптичні ізомери? Якщо так, то наведіть їхню геометричну будову.

25.35. Два комплекси однакового складу MA_2B_4 (A та B — монодентатні ліганди) мають різну кількість геометричних ізомерів: два і три. Який комплекс має октаедричну будову, а який — тригонально-призматичну?

25.36. Скільки геометричних ізомерів існує для комплексів MA_2B_2 (A та B — монодентатні ліганди), якщо він має: а) тетраедричну будову; б) квадратну будову?

25.37. Скільки ізомерів може мати сполука $Cr(NH_3)_5Cl_3$? Дайте цим сполукам назви.

25.38. Напишіть усі ізомери, які мають склад $PtCl_2Br_2(NH_3)_2$ та дайте їм назви.

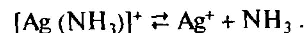
25.39. Скільки геометричних та оптичних ізомерів існує для комплексних іонів $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ та $[Co(en)_2Cl_2]^+$ (*en* — етилендіамін $H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$)? Наведіть ці ізомери. Який з комплексних іонів має більшу кількість ізомерів і чому?

25.40. Які методи існують для розпізнавання координаційних ізомерів: оптичних ізомерів; *цис-* та *транс-*ізомерів; сольватних ізомерів.

25.3. Стійкість координаційних сполук

У розчинах комплексні іони дисоціюють ступінчасто, наприклад:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows [Ag(NH_3)]^+ + NH_3\ ;$$



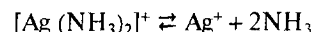
$$[Ag(NH_3)]^+ \rightleftarrows Ag^+ + NH_3 .$$

Дисоціація кожної ступені характеризується ступінчастими константами рівноваги:

$$K_2 = \frac{[Ag(NH_3)]^+[(NH_3)]}{[Ag(NH_3)_2]^+} ;$$

$$K_1 = \frac{[Ag]^+[(NH_3)]}{[Ag(NH_3)]^+} .$$

Загальна константа рівноваги процесу



$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$$

називається *константою дисоціації комплексу*:

$$K_{дис} = \frac{[Ag]^+[(NH_3)]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} ; \quad K_{дис} = K_1 K_2 .$$

Чим стійкіший комплекс, тим менша його константа дисоціації

Константа рівноваги зворотного процесу, тобто утворення комплексу, називається *константою стійкості.*

$$K_{стійк} = 1/K_{нест}.$$

Між константою дисоціації та енергією Гіббса існує певна залежність:

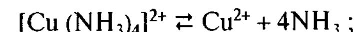
$$\Delta G^0_{298} = -\,2{,}303RT\lg K_{нест}.$$

Зміщення рівноваги реакції у системах, які містять комплексні іони, визначається тими самими правилами, що і в розчинах слабких електролітів, а саме: рівновага реакції зміщується в той бік, щоб концентрація не зв'язаних у комплекс часточок становила мінімальне можливе значення за даних умов задачі.

Комплекс, який швидко заміщує свої ліганди на інші, називається *лабільним*, а комплекс, який повільно заміщує свої ліганди, — *інертним*. Треба пам'ятати, що інертність не те саме, що й стійкість у термодинамічному змісті. Комплекс може бути нестійкий згідно із законами термодинаміки і за тривалий час він перейде у будь-який інший стан. Однак якщо цей перехід вимагає досить значного часу, то комплекс буде інертним.

■ **Приклад 3.** Константа дисоціації іонів $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ дорівнює $2{,}1 \cdot 10^{-13}$. Визначте концентрацію іонів міді в 0,05 *М* розчині $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, який містить 0,03 моль NH_3.

Розв'язання. Дисоціація комплексу відбувається згідно з рівнянням



$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + 4NH_3 ;$$

$$K_{дис} = \frac{[Cu]^{2+}[(NH_3)]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} .$$

Вважаємо, що рівноважна концентрація іонів $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ дорівнює концентрації комплексної солі, тобто 0,05 моль/л. Концентрацію аміаку в розчині можна вважати рівною 0,03 моль/л. Тоді

$$K_{дис} = \frac{[Cu]^{2+} \cdot [0{,}03]^4}{0{,}05} = 2{,}1 \cdot 10^{-13} ;$$

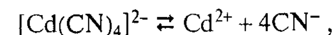
звідси

$$[Cu^{2+}] = \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 2{,}1 \cdot 10^{-13}}{(3 \cdot 10^{-2})^4} = 1{,}3 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}.$$

Відповідь. Концентрація іонів міді дорівнює $1{,}3 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

■ **Приклад 4.** Визначте, чи випаде осад сульфіду кадмію, якщо до 0,1 *М* розчину $K_2[Cd(CN)_4]$ долити рівний об'єм 0,1 *М* розчину Na_2S ($K_{дис}\,[Cd(CN)_4]^{2-} = 1{,}4 \cdot 10^{-19}$; $ДР_{CdS} = 1{,}6 \cdot 10^{-28}$).

Розв'язання. При зливанні рівних об'ємів двох розчинів концентрація речовин, які містяться в них, зменшується вдвоє. Отже, концентрація обох компонентів буде дорівнювати 0,05 *М*. Визначаємо концентрацію іонів Cd^{2+} в розчині. Оскільки дисоціація $[Cd(CN)_4]^{2-}$ відбувається згідно з рівнянням



$$[Cd(CN)_4]^{2-} \rightleftarrows Cd^{2+} + 4CN^- ,$$

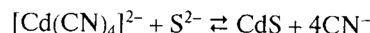
то концентрація іонів CN^- має бути вчетверо більша концентрації іонів Cd^{2+}. Позначаємо $[Cd^{2+}] = x$, тоді $[CN^-] = 4x$. Рівноважна концентрація $[Cd(CN)_4]^{2-}$ становить $0{,}05 - x$. У зв'язку з тим, що величина x мала, вважаємо, що $[Cd(CN)_4]^{2-} \approx 0{,}05$. Звідси

$$1{,}4 \cdot 10^{-19} = \frac{x(4x)^4}{0{,}05} = 256x^5 = 7{,}0 \cdot 10^{-21} ; \quad x = 3{,}07 \cdot 10^{-5} .$$

Умову утворення осаду сульфіду кадмію можна подати у вигляді нерівності

$$[S^{2-}] > \frac{ДР_{CdS}}{[Cd^{2+}]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-28}}{3,07 \cdot 10^{-5}} = 5,2 \cdot 10^{-24}.$$

Отже, не лише при концентрації сульфіду натрію, яка вказана в задачі, а й при набагато меншій концентрації сульфід-іонів у розчині рівновага процесу



$$[Cd(CN)_4]^{2-} + S^{2-} \rightleftarrows CdS + 4CN^-$$

буде практично повністю зміщена у бік утворення осаду сульфіду кадмію.

Відповідь. Кадмій сульфід випаде в осад.

■ **Приклад 5.** Визначте можливість дисоціації комплексних іонів $[CdCN)_4]^{2-}$, виходячи зі зміни енергії Гіббса. Константа нестійкості комплексних іонів $[CdCN)_4]^{2-}$ дорівнює $1,4 \cdot 10^{-19}$ при 25 °C.

Розв'язання. Зміна енергії Гіббса зв'язана з константою нестійкості рівнянням

$$\Delta G^0_{298} = -2,303RT \lg K_{нест};$$

$$\Delta G^0_{298} = -2,303 \cdot 8,3144 \cdot 298 \lg 1,4 \cdot 10^{-19} = 107,6 \text{ кДж/моль}.$$

Відповідь. Враховуючи значне додатне значення ΔG^0_{298}, можна казати про малу дисоціацію комплексних іонів $[CdCN)_4]^{2-}$.

?

Запитання, задачі і вправи

25.41. Що таке константа дисоціації та константа утворення комплексу? Який зв'язок між цими величинами? Що таке ступінчасті константи дисоціації і як вони співвідносяться з загальними константами?

25.42. У чому полягає відмінність між подвійними солями та комплексними сполуками?

25.43. Чи можна вважати, що у рівноважному розчині комплексу $[Ag(NH_3)_2]^+$ завжди існують такі співвідношення концентрацій: $[NH_3] = 2[Ag]^+$? Відповідь обгрунтуйте.

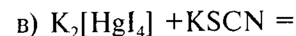
25.44. Запишіть математичні вирази для ступінчастих та загальних констант дисоціації комплексів $[FeCl_4]^-$ та $[AlF_6]^{3-}$.

25.45. Приготовлено розчини $K_2[Co(CN)_4]$, $K_2[Zn(CN)_4]$ та $K_2[Cd(CN)_4]$, які мають однакові молекулярні концентрації. В якому розчині концентрація іонів CN^- найбільша? Константи дисоціації цих комплексів наведено у додатку.

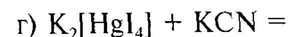
25.46. Визначте можливість взаємодії між такими парами речовин у розчині:

а) $K_2[HgI_4] + KCl =$

б) $K_2[HgI_4] + KBr =$



в) $K_2[HgI_4] + KSCN =$



г) $K_2[HgI_4] + KCN =$

Загальні константи комплексів наведено у додатку.

25.47. У скільки разів зменшиться концентрація іонів аргентуму (I), якщо до 0,1 *M* розчину $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ долили таку кількість NH_3, що рівноважна концентрація аміаку в розчині стала дорівнювати 0,1 *M*?

25.48. Чому дорівнює концентрація іонів Ag^+: а) в 0,1 *M* розчині $K[Ag(CN)_2]$; б) в цьому самому розчині, які містять додатково 0,01 моль/л KCN?

25.49. Чи випаде в осад аргентум (I) йодид, якщо змішати рівні об'єми 0,1 *M* розчинів $K_2[HgI_4]$ та $AgNO_3$?

25.50. Визначте концентрацію іонів Cu^{2+} у 0,1 *M* розчині $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$. Чи можна з цього розчину осадити лугом купрум (II) гідроксид або осадити купрум (II) сульфід натрій сульфідом? Відповідь обгрунтуйте відповідними розрахунками, враховуючи добутки розчинності $Cu(OH)_2$ і CuS та константу нестійкості іонів $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, які наведено в додатку.

25.51. Які комплексні іони утворюються в розчині, що містить Ag^+, NO_2^- та NH_3?

25.52. До розчинів $[Ni(NH_3)_4]SO_4$ та $[Ni(CN)_4]SO_4$ долили розчин натрій сульфіду. Чи випаде осад нікель (II) сульфіду?

25.53. Чому аргентум (I) хлорид розчиняється у розчині аміаку, а аргентум (I) йодид — ні?

25.54. Чи випаде осад аргентум (I) галогеніду при доливанні до 1 л 0,1 *M* розчину $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, який містить 1 моль/л аміаку: а) $1 \cdot 10^{-5}$ моль KBr; б) $1 \cdot 10^{-5}$ моль KI?

25.55. Який з двох гідроксидів $Ni(OH)_2$ чи $Zn(OH)_2$ першим буде розчинятися у воді при доливанні розчину аміаку?

25.56. Чи можна цинк сульфід розчинити в 1 *M* розчині NaOH? Відповідь на це питання дайте на основі розрахунків.

25.57. Чи можна кількісно розділити суміш 0,1 моль $Cd(OH)_2$ та 0,1 моль $Fe(OH)_2$ доливанням до неї 0,4 моль KCN?

25.58. Визначте розчинність карбонату цинку в 0,01 *M* розчині аміаку в грамах на літр.

25.59. При доливанні до концентрованого розчину аргентум (І) нітрату розчину калій йодиду випадає жовтий осад, який потім зникає. Якщо одержаний розчин розбавити водою, то осад з'являється знову. Поясніть, які перетворення відбуваються в розчині.

25.60. Напишіть рівняння реакцій для одержання сполук за схемою: $Ag \rightarrow AgNO_3 \rightarrow AgCl \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ \rightarrow AgI \rightarrow$ $\rightarrow [Ag(CN)_2]^- \rightarrow Ag_2S$. Поясніть, чому можливий перебіг цих реакцій.

25.61. Чи можна за допомогою натрій сульфіду осадити FeS з розчину, концентрація якого 0,01 *М* за $K_4[Fe(CN)_6]$ та 0,01 *М* за KCN?

25.62. Чи можна запобігти осадженню купрум (II) гідроксиду в 0,1 *М* розчині натрій гідроксиду, якщо долити надлишок аміаку?

25.4. Природа хімічного зв'язку в координаційних сполуках. Метод валентних зв'язків, теорія кристалічного поля та поля ліганду

Для опису електронної будови комплексних сполук можна використовувати різні методи, у тому числі розглянуті раніше методи валентних зв'язків (ВЗ) і метод молекулярних орбіталей (МО).

Головна перевага методу ВЗ — це його наочність. Метод ВЗ припускає, що центральний атом є акцептором, тобто характеризується електрофільними властивостями, тобто здатністю приєднувати електрони. Здебільшого такі властивості пов'язані з наявністю незабудованих електронних оболонок. До лігандів належать сполуки, які є донорами електронів. Донорно-акцепторний зв'язок утворюється при перекриванні вільних орбіталей атома-комплексоутворювача з заповненими орбіталями лігандів-донорів. Кількість вільних орбіталей у центрального атома визначає його координаційне число.

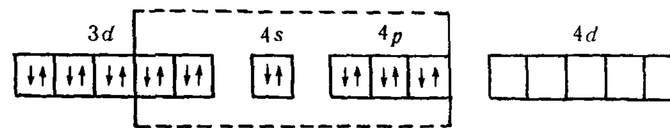
Використовуючи метод ВЗ, можна легко пояснити магнітні властивості речовини, які залежать від її будови. Якщо в атомі або іоні всі електрони спарені, то магнітний момент дорівнює нулю. Такі речовини називаються *діамагнітними*. Якщо у сполуці певна кількість електронів залишається неспареною, то така сполука називається *парамагнітною*.

Залежно від того, які атомні орбіталі катіона використовуються для утворення донорно-акцепторного зв'язку, комплекси можуть бути *зовнішньо-* та *внутрішньоорбітальними*.

■ **Приклад 6.** За допомогою методу ВЗ поясніть, чому комплексні іони $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ мають діамагнітні властивості, а іони $[CoF_6]^{3-}$ — парамагнітні.

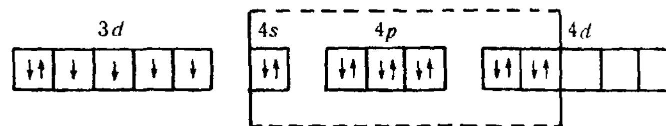
Розв'язання. Розглядаємо утворення донорно-акцепторних зв'язків при взаємодії іонів Co^{3+} з лігандами при утворенні цих комплексних іонів. Іони-комплексоутворювачі Co^{3+} в обох комплексних іонах мають електронну конфігурацію d^6. Ці електрони розташовані в енергетичних комірках так:

Координаційне число в обох комплексах акцепторних іонів Co^{3+} дорівнює 6. Кожний із лігандів NH_3 та F^- мають неподільну електронну пару. Вони є донорами електронів. Молекули NH_3 спочатку спарюють чотири неспарених електрони 3*d*-рівня іонів Co^{3+} і звільняють дві *d*-орбіталі. Отже, комплексні іони $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ мають таку будову:



При утворенні цього комплексу відбувається d^2sp^3- гібридизація. Це внутрішньоорбітальний комплекс (низькоспіновий комплекс).

При взаємодії з іонами F^- не відбувається спарення електронів на 3*d*-рівні. Всі шість електронних пар іонів фтору розташовані на вільних орбіталях 4 рівня:



Комплексні іони $[CoF_6]^{3-}$ утворюються завдяки sp^3d^2-гібридизації. Це приклад зовнішньоорбітального комплексу (високоспіновий комплекс). Комплексні іони $[CoF_6]^{3-}$ більш реакційноздатні, ніж іони $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, тому що в іонах $[CoF_6]^{3-}$ ліганди більш слабко зв'язані з центральними іонами Co^{3+}, ніж в іонах $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, і тому легше від них відділяються.

Спеціальною теорією, яка розроблена щодо моноядерних комплексів *d*- та *f*-елементів, є *теорія кристалічного поля* (ТКП), в основу якої покладено такі положення.

1. Неорганічний комплекс стійкий завдяки електростатичній взаємодії між центральним катіоном та лігандами, які є аніонами або дипольними молекулами.

2. Центральні іони розглядаються з урахуванням їхньої електронної оболонки, а ліганди — «безструктурно». Вони є джерелом електростатичного поля.

3. При описанні комплексів використовують положення квантової механіки.

При такому вивченні комплексів основний ефект комплексоутворення полягає у зміні енергетичного стану електронів центрального іона при оточенні його лігандами. Внаслідок цього відбувається розщеплення термів центрального іона. У вільному атомі (або іоні) металу всі п'ять *d*-орбіталей мають однакову енергію (тобто вироджені) і, отже, всі *d*-електрони знаходяться на одному енергетичному рівні. При оточенні центрального іона лігандами створюється поле негативного заряду. Між *d*-електронами центрального атома (або іона) та лігандами у комплексі виникає відштовхування. Дія лігандів на різні *d*-орбіталі неоднакова і залежить від їх просторового розташування навкруги центрального іона.

Якби ліганди створювали сферичне поле, то при комплексоутворенні всі *d*-орбіталі залишалися б виродженими. Однак реально такого не буває. Розглянемо два випадки, коли утворюються координаційні поліедри у вигляді октаедра або тетраедра. В результаті взаємодії електронів центрального атома (або іона) та лігандів відбувається розщеплення п'ятикратновиродженого *d*-рівня:

в октаедричному полі орбіталі d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} енергетично більш вигідні й утворюють рівень t_{2g}, а орбіталі d_{z^2} та $d_{x^2-y^2}$ — менш вигідні і утворюють рівень e_g;

у тетраедричному полі спостерігається протилежне розташування орбіталей. Більш вигідними є орбіталі d_{z^2} та $d_{x^2-y^2}$,

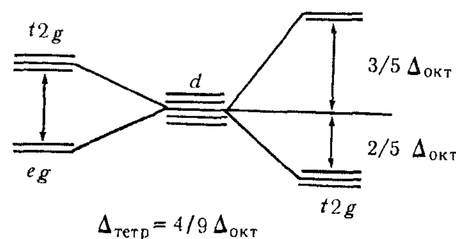
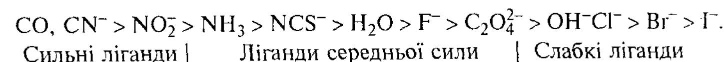


Рис. 25.3. Діаграма розщеплення енергетичних рівнів в окта- і тетраедричних полях

тобто рівень e_g, а менш вигідними — орбіталі d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, тобто рівень t_{2g} (див. рис. 25.3).

Величина розщеплення енергетичних рівнів (Δ або $10Dq$) визначається природою лігандів, типом координаційного поліедра та його симетрією. При однаково симетрично розташованих лігандах $\Delta_{тетр} = 4/9\ \Delta_{окт}$. Виграш в енергії за рахунок заповнення електронами катіона рівнів, які розміщені нижче, називається *енергією стабілізації кристалічним полем* (ЕСКП). В октаедрі ЕСКП для електрона на t_{2g}-рівні дорівнює $4Dq$. Для двох електронів — це $8Dq$, для трьох — $12Dq$. Якщо величина Δ незначна, то у *слабкому кристалічному полі* електрони катіона розташовані по орбіталях з урахуванням правила Гунда, тобто в цьому випадку енергія розщеплення Δ мала порівняно з енергією спарювання (P) електрона. Отже, в слабкому полі $\Delta < P$. Електрони в такому полі розташовані на t_{2g}- та e_g-рівнях. Якщо Δ має значну величину ($\Delta > P$), *сильне кристалічне поле*, то спочатку шість електронів заповнюють нижні енергетичні рівні, а вже потім — рівні з більшою енергією. У першому випадку утворюються сполуки з більш високим сумарним спіном (високоспінові), а в другому — низькоспінові. У тетраедричних сполуках розщеплення незначне і всі вони високоспінові.

За здатністю викликати розщеплення *d*-рівнів центрального іона ліганди можна розташувати у так званий спектрохімічний ряд лігандів:



Наведений ряд складено для октаедричних комплексів, але його можна застосовувати і для сполук з іншими просторовими конфігураціями координаційної сфери.

Октаедрична конфігурація координаційного поліедра часто буває деформована. Це пов'язано з ефектом, відкритим Яном і Теллером: внаслідок енергетичної вигідності зняття виродженості будь-яка система деформується. Так, комплекси купруму (II) — електронна конфігурація d^9 — ніколи не мають октаедричної будови. В цьому випадку при октаедричній конфігурації комплексу іон міді мав би розподіл електронів $t_{2g}^6 e_g^3$ (двократно вироджений стан). Дві відстані Cu^{2+} — ліганд стають довшими, виникає тетрагональна піраміда і виродженість знімається. Одним з граничних варіантів деформації є перетворення октаедра на квадрат.

Треба зазначити, що спектрохімічний ряд не є універсальним, оскільки послідовність у ряду лігандів може змінюватися.

■ **Приклад 7.** Наведіть розподіл електронів титану в комплексі $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

Розв'язання. Конфігурація іона Ti^{3+} — $3d^1$. Оточення — октаедричне. Іон — парамагнітний, а електрон розташований на t_{2g}-рівні.

Одне з основних досягнень ТКП — пояснення спектрів поглинання, а отже, і кольору координаційних сполук. Забарвлення в рамках ТКП комплексів пояснюється тим, що може відбуватися перехід електронів з t_{2g}-рівня на e_g. Це можливо, якщо енергія кванта світла дорівнює відповідній енергії електронного переходу. Так, уже розглянутий комплекс $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ під дією світла може передавати свій електрон на e_g-рівень. Цей перехід здійснюється, коли на комплексний іон діє квант світла з певною енергією, тобто з частотою $\nu = \Delta_0/h$ (h — стала Планка). Отже, для комплекса $[Ti\,(H_2O)_6]^{3+}$ смуга поглинання світла знаходиться у видимій ділянці спектра (близько 500 нм) і його розчин має фіалково-червоне забарвлення. Звідси випливає, що сполуки типу $K_2[Zn(CN)_4]$ не поглинають світла і безбарвні, тому що для них перехід електронів з рівня e_g на t_{2g} — неможливий (електронна конфігурація Zn^{2+} — $3d^{10}$).

При поглинанні речовиною певної частини спектра світла сама речовина забарвлюється у доповняльний колір. Так, при поглинанні фіалкового кольору речовина буде зелено-жовтою, при поглинанні синього — жовтою, при поглинанні зеленого — пурпуровою.

При визначенні кольору комплексного іона треба мати на увазі, що для атома або іона у *вільному стані* заборонені переходи, при яких змінюється кількість неспарених електронів. Такі переходи називаються *забороненими за спіном*. Однак такі переходи можуть відбуватися, коли атом або іон утворює комплекс, особливо якщо координаційний поліедр не має центру симетрії, наприклад тетраедр. Враховуючи це, ТКП передбачає, що в октаедричних комплексах, які мають центр симетрії, спін-заборонені d—d переходи повинні бути дуже слабкими, а в тетраедричних комплексах, які не мають центру симетрії, інтенсивність d—d повинна бути набагато більшою.

Так, розчини солей мангану (II), який містить комплексні іони $[Mn\,(H_2O)_6]^{2+}$, мають дуже слабкий рожевий колір.

■ **Приклад 8.** За допомогою ТКП поясніть зелене забарвлення комплексного іона $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, якщо $\Delta = 167$ кДж.

Розв'язання. Комплекс має октаедричну будову. Електронна конфігурація Cr — $3d^3$. Усі три електрони знаходяться на рівні t_{2g}, і при певній довжині хвилі світла електрон може переходити на рівень e_g. Довжина хвилі $\lambda = hc/E$. Оскільки $E = \Delta = 167$ кДж $= 167 \times$ $\times\, 1{,}6602 \cdot 10^{-14}$ ерг/іон $= 2{,}78 \cdot 10^{-12}$, то формула матиме вигляд

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6{,}6 \cdot 10^{-27}\ \text{ерг} \cdot \text{с} \cdot 3 \cdot 10^{10}\ \text{см/с}}{2{,}78 \cdot 10^{-12}\ \text{ерг/іон}} = 7100 \cdot 10^{-8}\ \text{см} = 710\ \text{нм}.$$

Отже, гідратний комплексний іон хрому $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ поглинає промені червоної частини спектра, а його водний розчин має бути забарвлений у доповняльний зелений колір.

Відповідь. Розчин, який містить комплексні іони $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, забарвлений у зелений колір.

На формування тетраедричної або октаедричної координаційної сфери комплексу впливає кілька факторів. Так, одним з них може бути розмір лігандів. Великі за розміром ліганди завдяки енергії відштовхування ліганд—ліганд легше утворюють тетраедричні комплекси.

Тетраедричні комплекси будуть завжди високоспінові. Отже, максимальне значення ЕСКП може становити $12Dq$ в октаедричному полі, а в тетраедричному — значно менше. Тому для певного атома М енергетично вигіднішим є октаедричне оточення. Різниця між ЕСКП для октаедричного та тетраедричного оточень лігандів називається *енергією стабілізації октаедричного оточення* (ЕСОО). Зрозуміло, що конфігурація d^5 у високоспіновому, а конфігурації d^0 та d^{10} у будь-якому полі не віддають переваги тому чи іншому оточенню. Значення ЕСОО залежить від типу ліганду. У табл. 25.1 наведено значення ЕСОО для різних конфігурацій центрального іона.

Таблиця 25.1.

Енергія стабілізації октаедричного оточення для різних конфігурацій центрального атома

d^n	Тетраедричне поле	Октаедричне поле			
		високоспіновий стан		низькоспіновий стан	
	ЕСКП Dq (тетр)/Dq (окт)	ЕСКП	ЕСОО	ЕСКП	ЕСОО
d^1	6/2,67	4	1,33	4	1,33
d^2	12/5,33	8	2,67	8	2,67
d^3	8/3,56	12	8,44	12	8,44
d^4	4/1,78	6	4,22	16–P	14,22–P
d^5	0	0	0	20–2P	20,00–2P
d^6	6/2,67	4	1,33	24–2P	21,33–2P
d^7	12/5,33	8	2,67	18–P	12,67–P
d^8	8/3,56	12	8,44	12	8,44
d^9	4/1,78	6	4,22	6	4,22

12 1-238

Теорія кристалічного поля просто і наочно пояснює спектри, магнітні та інші властивості комплексів. Однак ця теорія має і певні обмеження, наприклад, вона непридатна для опису π-зв'язку у комплексах, не дає змоги пояснити послідовність лігандів за їхньою здатністю розщеплювати енергетичні рівні тощо. Проте якщо прийняти до уваги всі орбіталі лігандів, як ті, де знаходяться електронні пари, та які беруть участь в утворенні хімічного зв'язку, так і ті, на яких знаходяться неподільні електронні пари, що безпосередньо не пов'язані з центральним атомом, то можна краще пояснити властивості координаційних сполук. Теорія, яка застосовує метод молекулярних орбіталей (МО) до координаційних сполук, називається *теорією поля ліганду.*

Основні положення теорії поля лігандів.

1. Утворення комплексних сполук відбувається переважно за рахунок перекривання орбіталей центрального атома (іона) та лігандів — ковалентна взаємодія.

2. З двох атомних орбіталей, центрального іона та ліганду, утворюються дві молекулярні орбіталі: одна зв'язуюча, з меншою енергією, ніж атомні орбіталі, а друга — розрихляюча, має вищу енергію, ніж атомні орбіталі.

3. Взаємодіяти можуть лише атомні орбіталі однакової симетрії. Якщо атомна орбіталь центрального іона не має відповідних щодо симетрії серед орбіталей ліганду, то вони залишаються незв'язуючими і не беруть участі в утворенні зв'язку.

4. Молекулярні орбіталі заповнюються з урахуванням принципу Паулі та правила Гунда.

■ **Приклад 9.** Розгляньте будову комплексного іона $[CoF_6]^{3-}$ з позицій методу теорії поля ліганду (ТПЛ).

Розв'язання. Центральний іон Co^{3+} має $3d^6$-конфігурацію. Ліганди — іони F^- (це ліганди слабкого поля з позицій методу ТКП) мають неподільні електронні пари на більш низьких атомних орбіталях, ніж іон кобальту. Ці орбіталі мають симетрію σ-типу відносно лінії зв'язку ліганд—метал. Вони перекриваються з шістьма з дев'яти орбіталями іона кобальту, а саме, $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$, $3d_{z^2}$ та $3d_{x^2-y^2}$. Орбіталі d_{xy}, d_{yz} та d_{xz} залишаються незв'язуючими, оскільки мають симетрію π-типу. Електрони, які знаходяться на цих орбіталях, зберігають енергію атомних орбіталей і не впливають на зв'язок метал—ліганд. У результаті взаємодії атомних орбіталей утворюються молекулярні орбіталі, як зображено на рис. 25.4.

Зрозуміло, що шість заповнених зв'язуючих орбіталей використовують електронні пари донора-ліганду. На вакантні розрихляючі орбіталі можна уваги не звертати, оскільки електрони можуть потрапити туди лише при дуже сильному електронному збудженні. Отже, найбільший інтерес становлять незв'язуючий та нижчий

розрихляючий рівні, які відповідають рівням t_{2g} та e_g теорії кристалічного поля (на схемі вони виділені пунктирним квадратом). У рамках методу ТПЛ для них використовуються ті самі позначення, однак пояснення розщеплення в обох методах принципово різні: ТКП — це наслідок електростатичного відштовхування; ТПЛ — наслідок утворення молекулярних орбіталей.

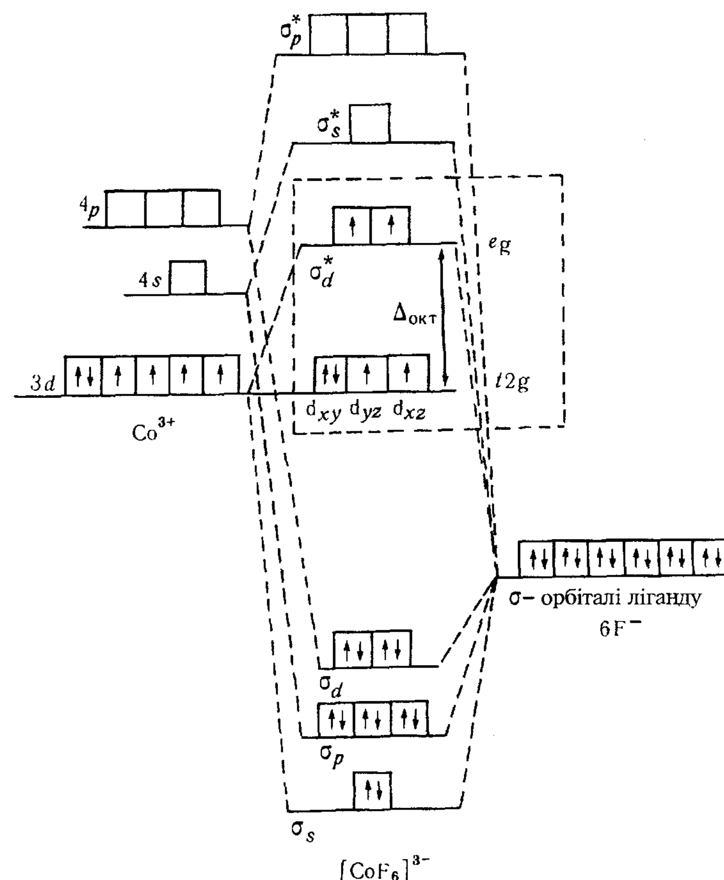


Рис. 25.4. Діаграма електронної будови комплексу $[CoF_6]^{3-}$ у рамках ТПЛ

Важливою особливістю методу ТПЛ є пояснення розташування лігандів у спектрохімічному ряду, оскільки розглядаються не лише орбіталі лігандів, за допомогою яких вони утворюють зв'язки з центральним іоном металу, а й ті *p*-орбіталі, які перпендикулярні

лінії зв'язку метал—ліганд. Таких негібридизованих *p*-орбіталей, орієнтованих перпендикулярно до лінії зв'язку, припадає по дві на кожний ліганд. Саме ці орбіталі впливають на енергію розщеплення кристалічним полем $\Delta_{окт}$.

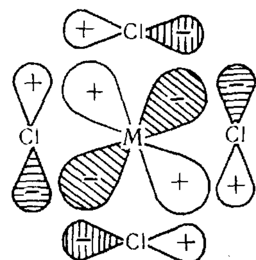


Рис. 25.5. π-Взаємодія, яка знижує енергію розщеплення кристалічним полем

На рис. 25.5. схематично зображено чотири з таких *p*-орбіталей (іона Хлору), які перекриваються з однією з трьох *d*-орбіталей, що відповідають t_{2g}-рівню. Якщо на такій *d*-орбіталі є електрони, то вони відштовхуються неподільними парами електронів на цих *p*-орбіталях. Внаслідок цього енергія рівня t_{2g} підвищується, а енергія розщеплення кристалічного поля $\Delta_{окт}$ понижується. Такі властивості характерні для лігандів *слабкого поля* (наприклад, OH^-, Cl^-, Br^-, I^-). Для іона фтору не характерна така дія, внаслідок того що його електрони знаходяться на дуже компактних орбіталях. Така π-взаємодія ліганду з металом називається L → M-π-взаємодією.

Зовсім по-іншому поводять себе ліганди з вакантними орбіталями π-типу (рис. 25.6). Наприклад, іон $C \equiv N^-$ має потрійний зв'язок: один σ- та два π-зв'язки

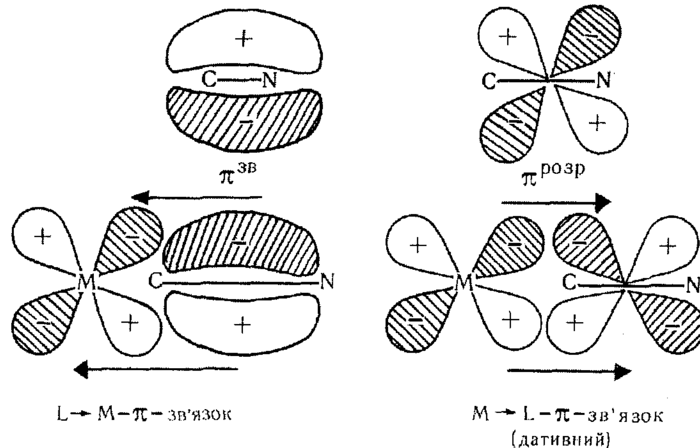


Рис. 25.6. π-Взаємодія, яка збільшує енергію розщеплення кристалічним полем

(зв'язуючі). Один з таких зв'язуючих зв'язків наведено на рис. 25.6. Ця орбіталь підвищує рівень t_{2g} внаслідок L → M-π-взаємодії (аналогічно іонам Cl^-). Однак більш сильно

взаємодіє з рівнем t_{2g} металу розрихляюча π^*-орбіталь ліганду (див. рис. 25.6). Ця взаємодія має зворотний ефект щодо іонів Хлору. Електрони, які знаходяться на t_{2g}-орбіталі металу, внаслідок такої взаємодії одержують можливість частково делокалізуватися за рахунок переходу на π^*-орбіталь ліганду. Така делокалізація стабілізує t_{2g}-рівень, тобто знижує його енергію, внаслідок чого енергія розщеплення кристалічного поля $\Delta_{окт}$ зростає. Така π-взаємодія ліганду з металом має назву M → L-π-взаємодія або *π-дативна взаємодія.* Ліганди, які взаємодіють з металами таким чином (CO, CN^-, NO_2^-), називаються лігандами *сильного поля.* Виникнення π-дативної взаємодії призводить до росту позитивного заряду на центральному іоні, що збільшує внесок електростатичних сил у комплексоутворенні та зміцнює ковалентний зв'язок. Саме тому в цьому випадку утворюються дуже стабільні комплекси.

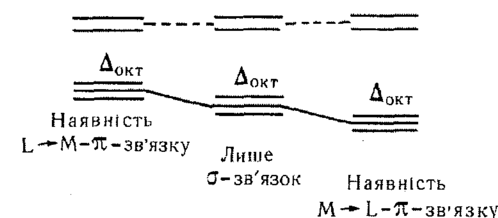


Рис. 25.7. Вплив π-орбіталей ліганду на енергію молекулярних рівнів комплексу

Енергетична діаграма цих двох випадків наведена на рис. 25.7.

Природа металу також істотно впливає на величину розщеплення кристалічного поля. Атоми та іони з валентними 4*d*- та 5*d*-орбіталями мають набагато більше розщеплення, ніж для відповідних комплексів з валентними 3*d*-орбіталями.

Додаткові відомості про π-комплекси буде наведено нижче.

З позицій ТКП не можна пояснити спектрів з переносом заряду, а от метод ТПЛ дає змогу це зробити. Якщо атоми мають електронну конфігурацію d^0 (Sc^{3+} або Ti^{4+}), то їх сполуки безбарвні. Однак при переміщенні зліва направо по періоду здатність одержати таку конфігурацію для перехідних металів зменшується, оскільки збільшується заряд центрального іона металу. Стабілізація такого стану стає можливою лише при координації певних, наприклад оксоіонів, тобто утворення комплексів VO_4^{3-}, CrO_4^{2-} та MnO_4^-. Для цих комплексів фотони з певною енергією здатні збуджувати електрони і переносити їх з кисневих лігандів на вакантні *d*-орбіталі іона металу. Такий процес називається *переносом заряду,* і саме він

здебільшого зумовлює інтенсивне забарвлення комплексів багатьох металів у вищих ступенях їх окиснення. Чим вищий ступінь окиснення металу, тим легше відбувається цей процес. Саме тому іон VO_4^{3-} має поглинання в ультрафіолетовій ділянці спектра і практично безбарвний, іон CrO_4^{2-} поглинає фіолетові промені і забарвлений у жовтий колір, а іон MnO_4^- поглинає зелені промені і має пурпурово-фіолетовий колір. Збільшення розміру центрального іона утруднює перенос заряду і зміщує спектр поглинання в ультрафіолетову ділянку спектра. Саме тому іони MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} та ReO_4^- безбарвні.

?

Запитання і вправи

25.63. Який комплекс стійкіший: $[Fe(CN)_6]^{3-}$ чи $[Fe(CN)_6]^{4-}$? Відповідь перевірте зіставленням констант дисоціації. Дайте обгрунтування відмінності у стійкості цих комплексів.

25.64. Поясніть, чому комплекси $[Zn(OH)_4]^{2-}$ та $[Zn(CN)_4]^{2-}$ стійкіші, ніж $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ та $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$.

25.65. Чому для «легких» металів фторидні комплекси міцніші, ніж йодидні, які в деяких випадках взагалі не утворюються, а для «важких» металів, навпаки, найміцніші — йодидні комплекси?

25.66. Яка сполука має сильніші основні властивості — $Cu(OH)_2$ чи $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ і чому?

25.67. Поясніть, чому сіль п'ятикоординованого цинку з розчину можна виділити у вигляді $[Co(NH_3)_6][ZnCl_5]$, але не можна виділити з катіонами металів, як наприклад $Cs_3[ZnCl_5]$.

25.68. Сформулюйте переваги та недоліки методу ВЗ для описання координаційних сполук. Коли найчастіше використовують цей метод?

25.69. За допомогою методу ВЗ поясніть, чому для молекули PH_3, яка має таку саму електронну структуру, як і молекула NH_3, малохарактерні властивості ліганду. Як зміняться донорні властивості азоту та фосфору, якщо замість NH_3 та PH_3 взяти $N(Ph)_3$ та $P(Ph)_3$ (*Ph* — фенільний радикал) і чому?

25.70. Які орбіталі центрального атома (іона) можуть брати участь в гібридизації при утворенні комплексних сполук? Які з цих орбіталей безпосередньо беруть участь у комплексах з координаційними числами 2— 9? Як це впливає на координаційний поліедр комплексу?

25.71. Які орбіталі не можуть брати участі в гібридизації при утворенні координаційних сполук і чому?

25.72. Які фактори сприяють широкому розповсюдженню координаційного числа 6 для перехідних металів?

25.73. Поясніть з точки зору методу ВЗ такі просторові координації комплексних іонів:

а) Cu^+ та Ag^+ утворюють лінійні іони;

б) Al^{3+}; Zn^{2+} та Co^{2+} утворюють тетраедричні іони;

в) Cr^{3+}; Co^{3+} та Pt^{4+} утворюють октаедричні іони.

25.74. Виходячи з методу ВЗ та враховуючи гібридизацію, визначте просторову форму таких комплексних іонів: $[Zn(OH)_4]^{2-}$; $[Al(OH)_4]^-$; $[AlF_6]^{3-}$; $[Co(CN)_6]^{3-}$; $[PF_6]^-$; $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; $[PbF_8]^{4-}$. Напишіть, які електронні орбіталі беруть участь у гібридизації в кожному випадку.

25.75. Поясніть відмінність між діамагнітними та парамагнітними комплексними іонами.

25.76. Які комплекси називають внутрішньоорбітальними, а які — зовнішньоорбітальними? Наведіть відповідні приклади.

25.77. Поясніть на основі методу ВЗ, чому в іоні $[FeF_6]^{4-}$ є чотири неспарених електрони, а іон $[Fe(CN)_6]^{4-}$ — діамагнітний.

25.78. Поясніть на основі методу ВЗ, чому іон $[NiCl_4]^{2-}$ — парамагнітний, а іон $[Ni(CN)_4]^{2-}$ — діамагнітний.

25.79. Які комплекси називають лабільними, а які — інертними. Чи зв'язані поняття лабільність та інертність з термодинамічною стійкістю комплексу? Наведіть відповідні приклади.

25.80. Поясніть, чому всі октаедричні комплекси ванадію (III) мають однакове число неспарених електронів незалежно від природи ліганду.

25.81. Який зв'язок у комплексних сполуках називають дативним? Наведіть приклади комплексів з дативним зв'язком.

25.82. Які теоретичні обгрунтування можна навести для пояснення правила *транс*-впливу Черняєва? Наведіть кілька прикладів, які ілюструють це правило.

25.83. Сформулюйте основні положення теорії кристалічного поля. Для іонів яких металів найкраще виправдовується ця теорія?

25.84. Як експериментально визначити енергію розщеплення *d*-орбіталей (Δ) кристалічним полем?

25.85. Поясніть суть ефекту Яна—Телера. На прикладах координаційних сполук Купруму (II) покажіть, що навіть при наявності шести однакових лігандів відбувається відхилення від розташування їх у вершинах правильного октаедра.

25.86. В яких випадках ефект Яна—Телера не має істотного значення і чому?

25.87. Чому в октаедричних та тетраедричних полях відбувається розщеплення *d*-рівнів атомів перехідних металів на два енергетичні рівні? Намалюйте схеми розщеплення *d*-рівня в окта- та тетраедричних полях.

25.88. Поясніть, які комплекси називають високоспіновими, а які — низькоспіновими. Наведіть відповідні приклади.

25.89. Що таке енергія стабілізації кристалічним полем і як її визначити?

25.90. Яка електронна конфігурація — d^6 чи d^7, дає більше значення ЕСКП для октаедричних високо- та низькоспінових комплексів?

25.91. Як з точки зору ТКП пояснити стійкість конфігурацій d^3 та d^6 для центральних атомів комплексних іонів, які мають октаедричну будову?

25.92. При якій кількості електронів на *d*-рівні можливе утворення як високо-, так і низькоспінових октаедричних комплексів?

25.93. Комплекс $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ — високоспіновий. Чи залишиться він високоспіновим після окиснення Co^{2+} до Co^{3+}? Відповідь поясніть.

25.94. Поясніть, чому октаедричні комплекси нікелю (II) можуть бути лише високоспінові.

25.95. Поясніть, чому тетраамінакати платини (II) та нікелю (II) мають різну геометричну конфігурацію, а тетраціанокомплекси — однакову.

25.96. Поясніть, чому комплекси Pt^{2+} мають квадратну структуру, а комплекси Pt^{4+} — октаедричну.

25.97. Як за допомогою теорії кристалічного поля пояснити магнітні властивості комплексного іона?

25.98. Чи може один і той самий іон металу утворювати діамагнітні й парамагнітні комплекси? Наведіть відповідні приклади.

25.99. Чи для всіх електронних конфігурацій центрального атома магнітні властивості комплексного іона в цілому будуть залежати від природи лігандів? Наведіть відповідні приклади.

25.100. На основі ТКП наведіть розподіл електронів в октаедричних комплексах: $[Cr(CN)_6]^{3-}$; $[Fe(CN)_6]^{3-}$; $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Які магнітні властивості мають ці комплексні іони?

25.101. Катіони Fe^{2+} та Co^{3+} мають однакову конфігурацію d^6, але їх гексаамінакати сильно відрізняються за стійкістю. До того ж, один з них — діамагнітний, а інший — парамагнітний. Поясніть, який з цих комплексів стійкіший і чому.

25.102. Як з позиції ТКП можна пояснити колір координаційних сполук?

25.103. Комплексний іон у водному розчині має смугу поглинання при 304 нм. Чому дорівнює енергія електронного переходу, що визначає забарвлення розчину? Як зміниться ця енергія при заміні молекул аміаку на молекули води, якщо смуга поглинання зміститься до 365 нм? Які висновки можна зробити з цієї зміни?

25.104. Яке забарвлення матиме розчин, який містить іон $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$, а розщеплення *d*-рівнів дорівнює 21000 $см^{-1}$?

25.105. Чому комплексні іони з незабарвленими лігандами, які містять як центральні атоми іони Cu^+, Ag^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+}, безбарвні? Чи існують ще іони, які утворюють безбарвні комплексні сполуки?

25.106. Сформулюйте основні недоліки теорії кристалічного поля. Наведіть відповідні приклади.

25.107. Сформулюйте основні положення методу поля лігандів. Які переваги має цей метод порівняно з ТКП?

25.108. Відомо, що величина розщеплення *d*-орбіталей у кристалічному полі залежить як від природи центрального атома, так і від природи лігандів. Поясніть з цієї точки зору зміну забарвлення при переході від $[CoCl_4]^{2-}$ (синє) до $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (рожеве).

25.109. Діамагнітний комплекс кобальту (III) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ має оранжево-жовте забарвлення, а парамагнітний комплекс $[CoF_6]^{3+}$ — блакитне. Поясніть це явище з точки зору ТКП.

25.110. Які смуги поглинання в оптичних спектрах називають смугами переносу заряду? Наведіть приклади іонів, забарвлення яких пояснюється наявністю смуг переносу заряду.

25.111. Поясніть, чому виникає енергія стабілізації кристалічним полем (ЕСКП).

25.5. Комплекси з лігандами π-акцепторного типу

Карбон (II) оксид — один з найважливіших лігандів π-акцепторного типу. Карбоніли відомі для всіх перехідних металів, за винятком цирконію та гафнію.

Безпосередньою взаємодією можна одержати лише карбоніли Нікелю та Феруму. Карбоніли інших металів одержують непрямим шляхом.

Молекула CO як структурний елемент виконує три типи функцій (рис. 25.8): *а*) CO — кінцева група; *б*) CO — місткова група між двома атомами металу; *в*) CO — місткова група між трьома атомами металу.

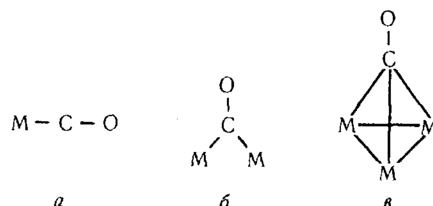


Рис. 25.8. Три типи зв'язку метал— CO

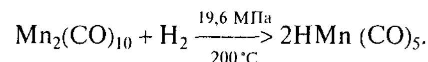
У багатьох карбонільних сполуках присутній зв'язок *Me — Me* (кластерні сполуки). Всі карбоніли поділяють на три групи: 1) моноядерні сполуки — $Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_5$ тощо; 2) біядерні карбоніли — $Mn_2(CO)_{10}$ (кластерна сполука), $Fe_2(CO)_9$ (має місткові групи CO) тощо; 3) поліядерні карбонільні сполуки — $Os_3(CO)_{12}$, $Co_4(CO)_{12}$, $Rh_6(CO)_{16}$ тощо.

Карбоніли металів вступають у різні типи хімічних реакцій, найважливішими серед яких є:

1) заміщення групи CO на інші ліганди, які мають акцепторні властивості (PX_3, PR_3, $P(OR)_3$, *R*NC, бензол тощо);

2) взаємодія з основами (OH^-, H^-, NH_2^-) з утворенням карбонілат-аніонів, наприклад

$$Fe(CO)_5 + 3NaOH(вода) = Na[HFe(CO)_4](вода) + Na_2CO_3 + H_2O;$$



$$Mn_2(CO)_{10} + H_2 \xrightarrow[200\,^\circ C]{19{,}6\ МПа} 2HMn\ (CO)_5.$$

3) реакції з утворенням карбонілгалогенідів, наприклад

$$Mn_2(CO)_{10} + Br_2\ (рідкий) \xrightarrow{40\,^\circ C} 2Mn(CO)_5Br.$$

Карбонілат-іони утворюються при відновленні нейтральних карбонілів за допомогою лужних металів. Іони можуть бути одно-, двох- та трьохзарядними, наприклад $Na[Mn(CO)_5]$, $Na_2[Fe(CO)_4]$. Підкислення розчинів, які містять карбонілат-аніони, приводить до утворення карбонілводневих сполук типу $[Fe(CO)_4H_2]$.

Молекули CO та N_2 є ізоелектронними, але одержати комплекси, які містять молекулярний азот, набагато важче, оскільки він поганий σ-донор та π-акцептор. Стабілізація таких комплексів грунтується на введенні разом з молекулами N_2 лігандів сильного поля, які сприяють більшому розщепленню e_g — t_{2g} підрівнів *d*-електронів, наприклад:

$$2[Ru(NH_3)_5H_2O]\ Cl_2 + N_2 \rightarrow [Ru(NH_3)_5N_2Ru(NH_3)_5]Cl_4 + 2H_2O.$$

Молекула нітроген (I) оксиду NO (нітрозилу) подібна за будовою з молекулою карбон (II) оксиду CO, але вона має на один електрон більше, який знаходиться на π^*-орбіталі. Наявність додаткового електрона приводить до того, що молекули NO можуть утворювати як лінійні, так і зігнуті групи. Якщо атом металу для утворення зв'язку з молекулою NO, як і з молекулою CO, надає вакантну σ-орбіталь та три електрони з t_{2g}-рівня, то виникає лінійне угруповання *Me*NO з σ-зв'язком $N \rightarrow Me$ та істотним внеском у π-зв'язування $Me \rightarrow N$. Виходячи з наявності ще одного електрона, можна дійти висновку, що три групи молекул CO можна замінити двома групами молекул NO, наприклад, $[Fe(CO)_5]$ та $[Fe(CO)_2(NO)_2]$.

На відміну від молекули CO молекула NO може утворювати зігнуті кінцеві групи тоді, коли неповністю координований іон металу (L_nMe) має конфігурацію $t_{2g}^6e_g$, наприклад $[Co(NH_3)_5NO]Br_2$. Відомі також і місткові групи молекул NO, наприклад $(C_5H_5)\ (NO)Cr(NO)_2Cr(NO)\ (C_5H_5)$. При цьому на утворення зв'язку з одним із металів молекула NO витрачає один електрон.

Ціанідні комплекси мають формальну аналогію з карбонільними та нітрозильними комплексами, що пов'язано з незначною π-акцепторною здатністю ціанід-іона. Однак ціанід-іон є сильним σ-донором, тому для нього не треба використовувати уявлення про дативну взаємодію як стабілізуючий фактор.

Запитання, задачі і вправи

25.112. Покажіть можливість застосування правила Сиджвіка щодо моноядерних комплексів CO з перехідними металами. Карбоніл якого металу є винятком з цього правила і чому?

25.113. Покажіть можливість застосування правила Сиджвіка щодо багатоядерних карбонілів перехідних металів.

25.114. Яку будову мають молекули карбонільних сполук перехідних металів? Чи можна передбачити геометрію їх координаційних поліедрів, виходячи з правил Гіллеспі?

25.115. Чому карбоніли таких металів, як манган, реній, кобальт, іридій та деякі інші є поліядерними?

25.116. Наведіть способи одержання карбонілат-іонів. Від чого залежить заряд цих іонів? З якими речовинами вони взаємодіють?

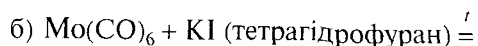
25.117. Чи мають кислотні властивості карбонілводневі сполуки і чому?

25.118. Наведіть приклади карбонільних сполук, які мають містковий водень. Поясніть природу зв'язку у цих сполуках.

25.119. Поясніть відмінність понять ізоелектронність та ізолабільність на прикладах карбонільних сполук. Чи збігаються хімічні властивості ізолабільних часточок?

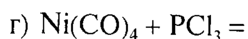
25.120. Напишіть рівняння хімічних реакцій:

а) $Mn_2(CO)_{10} + I_2 \overset{t}{=}$

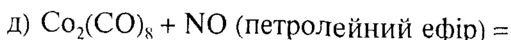


б) $Mo(CO)_6 + KI$ (тетрагідрофуран) $\overset{t}{=}$

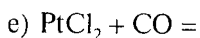
в) $Fe(CO)_5 + KOH$ (вода) $\overset{t}{=}$



г) $Ni(CO)_4 + PCl_3 =$



д) $Co_2(CO)_8 + NO$ (петролейний ефір) $=$



е) $PtCl_2 + CO =$

25.121. Яке практичне значення можуть мати комплекси, які містять у своєму складі молекулу азоту?

25.122. Назвіть перші комплексні сполуки, які містили молекулярний азот, та методи їхнього синтезу.

25.123. Поясніть природу хімічного зв'язку в комплексних сполуках, які містять молекулярний азот. Якими експериментальними методами можна з'ясувати природу зв'язку у цих сполуках?

25.124. Яка з молекул CO чи N_2 є кращим π-акцептором і чому? Чи збігається це з передбаченням методу МО?

25.125. Чи виконується правило Сиджвіка для нітрозильних комплексів перехідних металів?

25.126. Які комплекси можна розглядати як похідні іона нітрозилу NO^+?

25.127. Що мають на увазі, коли кажуть, що молекула NO є триелектронним донором?

25.128. Як одержують нітрозилгалогенідні комплекси і які реакції для них характерні?

25.129. Чи можуть існувати комплекси з іоном NO^-? Відповідь обгрунтуйте.

25.130. Які метали утворюють ціанідні комплекси? Чи відомі комплексні сполуки, в яких іон CN^- є містковою групою?

25.131. Назвіть основні відмінності комплексних сполук, що містять молекули CO, від комплексних сполук, що містять іони CN^-?

25.132. Наведіть приклади змішаних ціанідних комплексів та способів їх одержання. Які молекули можуть брати участь в утворенні змішаних ціанідних комплексів?

25.133. Які метали утворюють полімерні ціанідні комплекси? Який зв'язок з металами мають ціанідні іони у цих сполуках?

25.6. Металоорганічні координаційні сполуки

Ненасичені вуглеводні (C_6H_6, C_5H_5, C_2H_4, C_2H_2 тощо) здатні утворювати π-зв'язки з атомами *d*-металів (Pt, Rh, Pd, Fe, Ni, Co тощо) перекриванням зайнятої π-орбіталі алкену з акцепторною σ-орбіталлю атома металу, а також дативним зв'язком за рахунок заповненої d_{xz}-орбіталі металу з π^*-розрихляючою орбіталлю атома Карбону. При формуванні π-комплексів кожний ліганд координується подвійним зв'язком, який є донором двох електронів.

Комплекси з C_2H_4 та C_2H_2 як ліганди відомі досить давно. Однією з перших була синтезована сіль Цейзе $K[C_2H_4PtCl_3] \times \times H_2O$. Будову комплексного аніона можна подати у вигляді дещо деформованого квадрата (рис. 25.9).

Як бачимо, здатність молекули $H_2C = CH_2$ бути лігандом пов'язана з тим, що вона грає роль як π-акцептора $C_2H_4 \rightarrow Me$ (за рахунок $\pi^{зв'яз}$-електронної пари молекули етилену і вільної

d-орбіталі іона металу), так і π-донора $Me \rightarrow C_2H_4$ (за рахунок d-електронної пари іона металу та вільної $\pi^{розр}$-орбіталі молекули етилену).

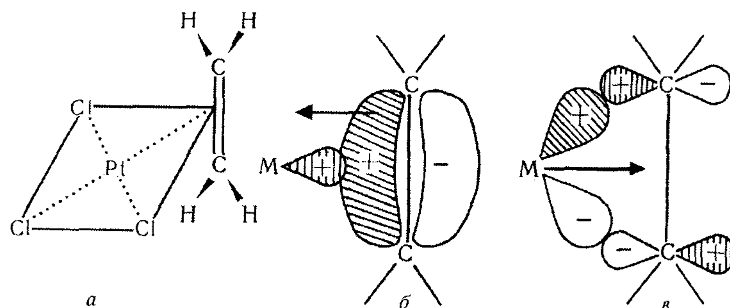


Рис. 25.9. Просторова будова комплексного іона $[C_2H_4PtCl_3]^-$ (*а*); схеми π-донорно-акцепторного $C_2H_4 \rightarrow Me$ (*б*) та π-дативного $Me \rightarrow C_2H_4$ зв'язків (*в*)

Аналогічні сполуки d-метали можуть утворювати і з ацетиленом.

Розглянемо деякі похідні d-металів з циклічними ненасиченими молекулами. Однією з перших сполук такого типу був фероцен $[FeCp_2]$, де Cp — п'ятичленне кільце $C_5H_5^-$, кільця якого розташовані паралельно один одному. Сполуки такого типу називаються *сендвічевими*. Сендвічева структура передбачає існування у структурі фероцену системи делокалізованих π-зв'язків. Похідні фероцену одержано для більшості металів.

Атоми перехідних металів у циклопентадієнових похідних утворюють переважно ковалентний зв'язок метал—ліганд. Цей зв'язок має π-донорний і одночасно π-акцепторний характер, що робить багато циклопентадієнових π-комплексів досить стійкими і відносно мало реакційноздатними. Однак найстійкішими є комплекси $[FeCp_2]$ та катіон $[CoCp_2]^+$. Сендвічеві π-Cp-похідні металів можуть мати структури двох типів (рис. 25.10).

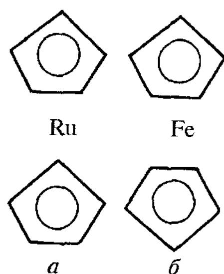
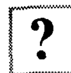


Рис. 25.10. Типи структури сендвічевих π-Cp-похідних металів:

а — координаційний поліедр у формі пентагональної призми; *б* — координаційний поліедр у формі пентагональної антипризми

Відомі також подібні похідні бензолу з d-металами, наприклад дибензолхром $[Cr(C_6H_6)_2]$.



Запитання, задачі і вправи

25.134. Чи виконується правило Сиджвіка при утворенні металоорганічних комплексів?

25.135. Напишіть, за допомогою яких реакцій можна одержати сіль Цейзе.

25.136. Які метали можуть утворювати комплексні сполуки типу солі Цейзе?

25.137. За рахунок яких зв'язків утворюються похідні d-металів та олефінів? Діа- чи парамагнітні властивості має сіль Цейзе?

25.138. Які циклічні ненасичені вуглеводні можуть утворювати симетричні системи комплексів з d-металами? Який заряд повинна мати система, щоб ці комплекси були стабільними?

25.139. У рамках методу МО опишіть основні типи зв'язків у циклопентадієнових похідних перехідних металів.

25.140. Де використовують металоорганічні сполуки?

25.7. Біонеорганічна хімія

Основною задачею біонеорганічної хімії є знаходження неорганічних сполук, які беруть участь у біологічних процесах, та вивчення моделювання як будови, так і біологічної ролі цих сполук.

У біологічних процесах найважливіше значення мають:

неметали — Карбон, Гідроген, Оксиген, Нітроген, Фосфор, Сульфур та галогени;

неперехідні метали — Натрій, Калій, Кальцій, Магній;

перехідні метали — Манган, Ферум, Кобальт, Нікель, Купрум, Цинк, Молібден та ін.

Найважливіші біоліганди — це органічні сполуки, хоча в деяких процесах істотне значення мають комплексні сполуки галогенід-, сульфат-, гідроксид-, фосфат- та інших іонів, а також деяких молекул, наприклад H_2O, O_2, CO_2 та NH_3.

Більшість біолігандів є полідентатними і часто належать до класу макроциклів. Метали утворюють з ними хелати. В деяких системах метали утворюють комплекси з тримірними лігандами, які мають порожнину. Такі ліганди називаються

криптатами. Це біциклічні киснево-донорні ліганди, які на своїх кінцях мають третинні атоми Нітрогену.

Найважливішими біополімерами, які виконують роль біолігандів, є полісахариди (крохмаль, глікоген, целюлоза), білки та деякі нуклеїнові кислоти. У білкових ланцюгах важливу роль відіграють похідні порфіну — порфірини. Утворення порфіринів — найбільш важливий спосіб зв'язування металів у біологічних системах. Досить важливими порфіриновими комплексами є хлорофіл (комплекс з магнієм) та гем-білки (комплекси із залізом).

Основною функцією хлорофілу є поглинання фотонів у червоній ділянці спектра. Сполуки Феруму виконують транспорт кисню та беруть участь у ланцюгах переносу електронів. Основні типи гем-білків — гемоглобін, міоглобін, цитохроми, ферменти типу каталази та пероксидази.

Ферменти, або ензими, є каталізаторами біологічних процесів. Основа ферменту — білковий ланцюг. Каталітична активність ферменту зумовлюється його активним центром. Наприклад, у гемоглобіні таким активним центром є гем-група. Ще одним важливим ферментом є сполука, яка побудована на основі коричного циклу і містить іони Кобальту (III), — це вітамін B_{12}.

Запитання, задачі і вправи

25.141. Які метали і чому називаються металами життя?

25.142. Чим зумовлений хелатний ефект підвищення міцності хелатних сполук і чому?

25.143. Що таке іонофори і яке їх значення у біологічних процесах?

25.144. Які ліганди називаються коронами, або краун-ефірами? Наведіть приклади.

25.145. Які ліганди називаються криптатами? Чи можуть вони утворювати комплексні сполуки з лужними металами? Наведіть приклади.

25.146. Які біополімери є найважливішими біолігандами?

25.147. Чому порфірини називаються «жорсткими» лігандами?

25.148. Напишіть структуру активного центру хлорофілу і поясніть, чим відрізняються його різні типи.

25.149. Яку функцію виконує хлорофіл під час фотосинтезу та яку функцію виконують іони Магнію?

25.150. Назвіть основні типи гем-білків. Які функції у біологічних системах вони виконують?

25.151. У чому подібність та в чому відмінність гемоглобіну та міоглобіну?

25.152. Чому Ферум, а не Цинк, наприклад, виконує функцію носія кисню у живому організмі?

25.153. Які речовини називаються ферментами? Назвіть найбільш відомі ферменти.

25.154. Що таке вітамін B_{12} та які його фізіологічні функції? Чи можуть високорозвинені організми синтезувати цей вітамін? Назвіть джерело його надходження.

Відповіді

Глава 1

1.2. 9,44 кг.
1.4. 4,38 г KCl; 8,43 г AgCl.
1.5. 44,4 г.
1.6. 9,1 %.
1.7. 4,0 г.
1.8. 0,9 г.
1.9. $Ca(OH)_2$ — 82,2 %; CaO — 17,8 %.
1.10. 0,837 т.
1.11. 7,63 т.
1.12. 56 %.
1.13. 23,8 %.
1.14. 132,4 кг $Pb(NO_3)_2$; 63,6 кг Na_2CO_3.
1.15. 20 кг.
1.18. 63 г.
1.19. Так.
1.20. 11,25 г $BaSO_4$; у надлишку — 3,29 г Na_2SO_4.
1.21. 1,207 г.
1.22. 14,2 г Na_2SO_4; 4,475 г $Na_2Zn(OH)_4$.
1.23. 17,4 г K_2HPO_4; 13,6 г KH_2PO_4.
1.24. У надлишку — 1,38 г K_2CO_3; при зворотному порядку зливання розчинів — 4,14 г K_2CO_3.
1.25. 3,36 г $NaHCO_3$; 1,06 г Na_2CO_3.
1.26. 0,336 л — якщо у надлишку був гідроксид; 0,56 л — якщо у надлишку був вуглекислий газ.
1.27. 0,3 г вугілля; 0,7 г сірки.
1.28. 70 %.
1.29. 13,8 г.
1.30. 125 г.
1.31. 75 г.
1.32. Алюміній сульфат.
1.37. 2,47 моль.
1.38. 70 % заліза, 30 % магнію.
1.39. $\nu(NH_4H_2PO_4) : \nu((NH_4)_2HPO_4) = 1 : 3$.
1.46. $6,67 \cdot 10^{20}$.
1.48. $5,67 \cdot 10^{-24}$ мл.
1.53. 1333 мл; 833 мл.
1.54. 0,625.
1.56. 2,53 л.
1.57. 273 °C.
1.58. 0,732.
1.59. 0,097 $м^3$.
1.69. $8,5 \cdot 10^{10}$ років.
1.70. 0,6 мл.

1.73. 80 % H_2; 5 % CH_4; 15 % O_2.
1.75. 0,171 г.
1.76. 710 кПа.
1.78. 391 мл.
1.79. $p(O_2)$ = 45 кПа; $p(N_2)$ = = 93,8 кПа.
1.80. P = 1230 кПа; $p(N_2)$ = = 983 кПа.
1.81. P = 200 кПа; p(газу 1) = = 60 (*а*) або 53,3 кПа (*б*); p(газу 2) = 140 (*а*) або 146,7 кПа (*б*).
1.82. 1350 кПа.
1.84. 1,993 г.
1.85. 9,78 г.
1.90. 75 % метану; 25 % етану.
1.91. 33,3 % NO; 22,2 % NO_2; 44,5 % N_2; V = 9 л.
1.93. 4,93 л.
1.94. 7,79 $м^3$.
1.95. 22,9 % SO_2; 27,1 % O_2.
1.96. 0,476 л.
1.98. 103,6 г/моль.
1.99. 9,0 г/моль.
1.100. 126,9 г/моль.
1.101. 32,7 г/моль. Цинк.
1.102. 32,7 г/моль.
1.108. 24,2 г/моль.
1.109. 9,0 г/моль.
1.110. $ZnCl_2$.
1.111. 20,0 г/моль.
1.112. Молярна маса еквівалента металу — 23,8 г/моль; оксиду — 31,8 г/моль.
1.113. 56 г/моль.
1.121. 120 г/моль.
1.123. 71 г/моль.
1.124. 32 г/моль.
1.126. 34,1 г/моль.
1.130. 80 % He; 20 % O_2.
1.131. Молекули ртуті одноатомні.
1.135. 5,74 кг.
1.136. 1230 кПа.
1.137. Водень — 1740 л; сірчистий газ — 136 л; хлор — 490 л.
1.138. 29,0 г/моль.
1.139. 84,5 % азоту; 15,5 % водню.
1.140. 18,5.
1.141. 78,4 л.
1.142. $\varphi(H_2)$ = 0,199; (CH_4) = = 0,600; $\varphi(CO)$ = 0,201.
1.143. 22,2 %.
1.146. 0,725.
1.147. ^{37}Cl.
1.148. $1,776 \cdot 10^{-3}$, або 0,1776 %.
1.149. 30.
1.150. 6.
1.151. 12.
1.152. 23.
1.153. 55.
1.154. 56.
1.157. 184.
1.158. 65,3.
1.159. 112,4.
1.160. 0,45 Дж/(г · К).
1.162. 59,0.
1.166. Fe (II) — 0,895; Fe (III) — 0,105.
1.173. $Na_4P_2O_7$.
1.174. K_2SO_4.
1.175. Fe_3O_4.
1.176. $NaClO_3$.
1.177. $MgSiO_3$.
1.178. $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$.
1.179. $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$.
1.180. $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.
1.181. $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.
1.182. $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$.
1.183. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.
1.184. NH_4HCO_3.
1.185. $MgSO_4 \cdot 3H_2O$.
1.186. $Be_3Al_2Si_6O_{18}$.
1.187. H_2SeO_4.
1.188. $Pb(NO_3)_2$.

1.189. C_2N_2.
1.191. CH_2O.
1.192. CS_2.
1.193. C_3H_8.
1.194. P_4O_{10}.
1.195. C_3H_6.
1.196. B_2H_6.
1.197. $CH_4O(CH_3OH)$.

Глава 2

2.19. б) $Pb_3O_4 + HClO_4 \rightarrow$
$\rightarrow PbO_2 + ...$
в) $Pb_2O_3 + NaOH \rightarrow$
$\rightarrow Na_2PbO_3 + ...$
г) $Mn_3O_4 + P_2O_5 \rightarrow$
$\rightarrow MnPO_4 + ...$
2.27. Розглянути реакції, що відбуваються при сплавленні (спіканні).
2.47. При складанні рівнянь врахувати, що S^{+6} може відновлюватися до S^{+4}, S^0 чи S^{-2}, а Cl^{+7} — до Cl^{-1}.
2.50. Виходити із зіставлення радіусів атомів.
2.77. Порівняти силу основ.
2.82. б) $NaH_2PO_4 + MgO \rightarrow$
$\rightarrow Mg_3(PO_4)_2 + ...$
2.86. в) $Na_2B_4O_7 + CaCO_3 \rightarrow$
$\rightarrow Ca(BO_2)_2 + ...$
г) $Na_4P_2O_7 + MgO \rightarrow$
$\rightarrow Mg_3(PO_4)_2 + ...$
д) $K_2S_2O_7 + Al(NO_3)_3 \rightarrow$
$\rightarrow Al_2(SO_4)_3 + ...$
2.93. Na_2CO_3.
2.94. г) $KCr(SO_4)_2 + NaOH$ (надлишок) $\rightarrow$
$\rightarrow Na_3Cr(OH)_6 + ...$
д) $NaPO_3 + PbO \rightarrow$
$\rightarrow Pb_3(PO_4)_2 + ...$
2.96. Взяти до уваги утворення оснóвних солей.
2.98. Врахувати можливість утворення кислих та оснóвних солей.
2.101. Вважати, що дисоціація комплексних іонів практично не відбувається.

Глава 3

3.6. 7,07 МеВ/нуклон; 8,51 МеВ/нуклон.
3.7. Маса ізотопу $^{200}_{80}Hg$ дорівнює 199,968 а.о.м.
3.8. $5,689 \cdot 10^{15}$; 3,823 доби.
3.9. 17,6 року.
3.10. $1,3 \cdot 10^5$ c^{-1}.
3.20. а) α-розпад; б) β^--розпад; в) β^--розпад; г) α-розпад.
3.21. 0,03 г.
3.27. 250,7 т.
3.28. $1,612 \cdot 10^9$ кДж.
3.36. 52,9 пм, або 0,05299 нм.
3.37. 10,2 еВ/атом; $1,216 \times 10^{-7}$ м.
3.38. $2,187 \cdot 10^6$ м/с; $1,1 \cdot 10^6$ м/с; $7,3 \cdot 10^5$ м/с.
3.39. 1,9 еВ.
3.41. 230,5 нм.
3.42. $4,48 \cdot 10^{-36}$ кг, або $4,48 \cdot 10^{-33}$ г.
3.43. 0,104 нм.
3.44. 0,00125 нм.
3.45. $3,313 \cdot 10^{-32}$ м.
3.46. $1,3 \cdot 10^7$ м/с.
3.47. а) 72,7 нм; б) 0,3096 нм; в) $6,625 \cdot 10^{-5}$ нм.
3.51. $1,324 \cdot 10^{-32}$ м.
3.55. 7272 нм.
3.56. Лише *p*-, *d*-, *f*-електронів.
3.61. Треба розглянути екрануючу дію внутрішніх електронних орбіталей багатоелектронних атомів.
3.66. Можливі конфігурації: $1s^2$, $3p^6$, $3d^5$, $3s^1$, $2p^3$; неможливі: $2f^1$, $4g^2$, $4f^{16}$, $3d^{11}$.
3.67. Екрануюча дія електронів у ряду *ns* — *np* — *nd* — *nf* зменшується.
3.83. 18 електронів.
3.99. У VIII періоді.
3.100. 32 елементи.

Глава 4

4.19. Ні.
4.23. BF_3.
4.24. Ні.
4.25. 1,06D.
4.26. 9 та 60 пм.
4.40. Для орбіталей dsp^2 — плоский квадрат, d^2sp^3 — октаедр, d^3s — тетраедр, dsp^3 — тригональна біпіраміда, dsp^3 та d^4s — квадратна піраміда.
4.43. Плоска.
4.50. Деформований октаедр, тригональна біпіраміда, деформований тетраедр, Т-подібна, кутова.
4.51. Тригонально-пірамідальна, лінійна, кутова, кутова.
4.52. Октаедр.
4.68. Має два неспарених електрони, так, ні.
4.69. Можна, але досить складно.
4.70. Для молекули азоту.
4.80. Ні.
4.89. Така молекула не існує.
4.94. Сульфур та Фосфор мають більші атомні радіуси, ніж Оксиген та Нітроген. Це приводить до зниження *p*π—*p*π-перекривання між атомами, внаслідок чого зменшується стійкість кратних зв'язків.
4.113. а) зменшується; б) зменшується; в) збільшується.
4.114. В усіх випадках збільшується.
4.115. Ні.
4.122. SrF_2.
4.132. Хлорид буде безбарвний. Зворотне твердження неправильне.
4.140. Густина і температура плавлення збільшуються.
4.158. Метан.
4.167. Ні.

Глава 5

5.5. −204,8 кДж/моль.
5.6. 8,2 кДж.
5.7. 1936 кДж.
5.10. 11,86 кг.
5.13. −308 кДж.
5.14. −603,6 кДж.
5.15. −187,7 кДж/моль.
5.16. −103,7 кДж/моль.
5.17. −262,4 кДж.
5.18. $4{,}835 \cdot 10^4$ кДж.
5.20. 79,3 %.
5.21. 55,4 г.
5.22. 28 кДж.
5.23. 2,44 кДж/г.
5.24. −1319,45 кДж.
5.26. −128,1 кДж.
5.31. −92,0 кДж/моль.
5.32. а) −135,2 кДж; б) −117,5 кДж.
5.33. −634,2 кДж/моль.
5.39. 242,1 кДж.
5.40. 439,2 кДж.
5.41. 5,3 кДж/моль.
5.42. 1,9 кДж.
5.43. −636 кДж.
5.44. −336,5 кДж/моль.
5.45. −984,3 кДж/моль.
5.46. −431,2 кДж.
5.48. −129 кДж.
5.49. 87,8 кДж/моль.
5.50. 1413,2 кДж.
5.51. CO: 324,8 кДж/моль; CO_2: 68,4 кДж/моль.
5.52. 335 кДж.
5.53. 2 кДж.
5.54. −229,5 кДж/моль.
5.55. −786,2 кДж.
5.56. −875 кДж.
5.69. В обох випадках може відбуватися лише друга реакція.
5.71. Реакції «а» і «б» можливі.
5.73. 684 К.
5.74. 775 К.
5.76. $CaSO_4$: 1790 К; $SrSO_4$: 2010 К; $BaSO_4$: 2110 К.
5.77. Кадмій карбонат.
5.78. Можна.
5.81. 1530 К.
5.91. У 4,64 раза.
5.92. У 3 рази.
5.93. Швидкість реакції збільшиться у 96 разів.
5.94. У 9 разів.
5.96. а) збільшиться у 8 разів; б) зменшиться у 27 разів.
5.100. $[A_2]$ = 4 моль/л; $[B_2]$ = 6,5 моль/л.
5.101. $[H_2]$ = 0,037 моль/л; $[I_2]$ = 0,012 моль/л; [HI] = = 0,034 моль/л.
5.102. $4{,}8 \cdot 10^{-4}$; $9{,}6 \cdot 10^{-5}$.
5.105. 2,4.
5.106. 1:7,6.
5.107. У 9,9 раза.
5.108. На 26,6°.
5.109. 390 хв; 0,1 хв.
5.115. 20.
5.116. [CO] = 1,8 моль/л; $[H_2O]$ = 0,8 моль/л; $[CO_2]$ = = 1,2 моль/л; $[H_2]$ = 1,2 моль/л.
5.117. 8,04 моль/л.
5.118. $[H_2O] \approx$ 2,3 моль/л; $[H_2] \approx$ 1,7 моль/л; $[O_2] \approx$ ≈ 1,85 моль/л.
5.119. 0,468 л/моль.
5.120. 80%.
5.121. 324 кПа.
5.122. [A] = 0,66 моль/л; [B] = 3,66 моль/л; [C] = = 3,34 моль/л.
5.125. У 2,394 раза.

Глава 6

6.11. Треба врахувати зміну ентропії.
6.16. 78,8 кДж/моль.
6.17. −86,0 кДж/моль.
6.18. −42,2 кДж/моль.
6.19. −78,7 кДж/моль.
6.20. −77,2 кДж/моль.
6.21. −29,1 кДж/моль; −100,7 кДж/моль; −71,6 кДж/моль.
6.22. −77,7 кДж/моль.
6.23. Температура знизиться на 8,87 °С.
6.26. 303 кПа.
6.27. 34,9 % O_2; 65,1 % N_2.
6.28. 15 г.
6.29. 54,4 г.
6.30. 17 г.
6.31. 1,27 кг солі та 1,96 кг води.
6.32. 367 г.
6.33. 4,24 г води; 15,25 г кристалічної соди.
6.34. 3,79 кг.
6.35. Взяти до уваги, що сіль утворює кристалогідрат.
6.36. 16 г.
6.37. 11,5 %.
6.38. 4 %.
6.39. 270 г.
6.40. 27,8 г.
6.41. 6,87 %.
6.42. 342 мл.
6.43. 80 г.
6.44. 13,4 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ та 186,6 г води.
6.45. 50 г.
6.46. 104,7 мл.
6.47. 24,5 %.
6.48. 0,384 %.
6.49. 49,1 л.
6.50. 375 г 40 %-го розчину цукру та 125 г води.
6.51. 53,9 г.
6.52. 265 кг SO_3; 735 кг H_2SO_4.
6.53. 11,62 г.
6.54. 32,5 %.
6.55. 1,38 моль/л; 4,14 моль/л.
6.56. 80 %.
6.57. 848 мл 80 %-ї H_2SO_4 розбавити водою до загального об'єму 2 л.
6.58. 0,1625 моль/л.
6.59. 0,12 моль/л.
6.60. 2,615 моль/л.
6.61. 104,2 мл.
6.62. 36,5 %.
6.63. 30,2 %; 7,53 моль/л.
6.65. 0,0833 моль/л.
6.66. 35,6 г/л.
6.67. На 1 об'єм 2 *M* H_3PO_4 — 13,75 об'ємів 0,1 н. H_3PO_4.
6.68. 1 моль/л.
6.69. 90 г/моль.
6.70. 245 г.
6.71. 225 мл.
6.72. 6,32 г.
6.73. 0,608 г.
6.75. 1218 кПа.
6.76. 482 кПа.
6.77. 0,2 моль/л.
6.78. 1807 кПа.
6.79. 87,9 кПа.
6.80. 59,8 г/моль.
6.82. 101,3 кПа.
6.83. 180 г/моль.
6.84. 426 кПа.
6.86. 0,237 моль/л.
6.89. 23,71 кПа.
6.90. 0,337 кПа.
6.91. 1,5 кПа.
6.92. 100,71 кПа.

6.93. Над одномоляльним розчином більше у 1,018 раза.
6.94. 82,1 г.
6.95. 38 %.
6.96. 62,3 г/моль.
6.97. 20,4 %.
6.98. 607 Па.
6.103. 100,137 °С.
6.104. 100,321 °С.
6.105. Δt (гліц.) : Δt (сеч.) = = 1:3.
6.106. 1,72.
6.107. 128 г/моль.
6.108. З чотирьох атомів.
6.110. –3,19 °С.
6.111. 124 г.
6.112. 34,1 г/моль.
6.113. $n = 83$.
6.114. 100,559 °С.
6.115. а) 69,1 г; б) 19,4 г.
6.116. 2,28 кПа.
6.117. $1{,}037 \cdot 10^4$ кПа.
6.118. 414 г.
6.119. 700 г.
6.120. $C_2H_6O_2$, або $C_2H_4(OH)_2$ (етиленгліколь).

Глава 7

7.19. Найменше — ацетат-іонів.
7.29. $1{,}74 \cdot 10^{-5}$.
7.30. $9{,}2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
7.31. $5{,}82 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
7.32. $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
7.33. У $4(1-\alpha)/(1-2\alpha)$ рази.
7.34. Зменшиться у 53 рази.
7.36. $[CO_3^{2-}] = 4{,}7 \cdot 10^{-11}$ моль/л; $[HCO_3] = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
7.41. 1,02.
7.42. 52 %.
7.43. 67 %.
7.44. 0,059 моль/л.
7.45. 187 кПа.
7.46. 69,5 %.
7.47. 91,7 кПа.
7.48. 69 %.
7.49. 2 моль.
7.50. –3,2 °С.
7.55. $1{,}79 \cdot 10^{-7}$ %.
7.68. б) $[H^+] = 3{,}2 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $[OH^-] = 3{,}1 \cdot 10^{-9}$ моль/л; в) $[H^+] = 6{,}3 \cdot 10^{-10}$ моль/л; $[OH^-] = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$ моль/л.
7.69. 12.
7.70. 0,2 г.
7.72. 12,81.
7.73. 1,25.
7.74. $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
7.75. $6{,}55 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
7.76. 3,31.
7.77. $1{,}5 \cdot 10^{-8}$.
7.78. 12,3.
7.79. 11,62.
7.80. 3,56.
7.81. 2,35.
7.82. 0,52 г.
7.83. 770 мл.
7.84. 12,47.
7.86. 4,44.
7.87. 9,25.
7.88. а) збільшиться на 0,14; б) практично не зміниться.
7.92. $4.0 \cdot 10^{-10}$.
7.93. $3{,}84 \cdot 10^{-5}$.
7.94. $Ca(OH)_2$.
7.95. $1{,}1 \cdot 10^{-9}$.
7.96. $1{,}27 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 0,0385 г/л.
7.97. $1{,}52 \cdot 10^{-3}$ г.
7.98. 9,52 г/л.
7.99. $2{,}47 \cdot 10^{-13}$.

7.100. $\approx 5 \cdot 10^{13}$ л.
7.102. 12,35.
7.103. 12,37.
7.104. $1{,}41 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
7.105. Зіставте добутки розчинності відповідних солей свинцю.
7.108. 0,896 г.
7.109. а) 0,0332 г/л; б) $1{,}33 \cdot 10^{-5}$ г/л; в) $3{,}32 \cdot 10^{-3}$ г/л.
7.110. а) так; б) ні; в) ні.
7.111. Ні.
7.112. $2{,}4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
7.113. $1{,}9 \cdot 10^{-10}$ моль/л Pb^{2+}; $1{,}2 \cdot 10^{-35}$ моль/л Hg^{2+}.
7.114. Ні.
7.115. 0,034 % іонів Ba^{2+}.
7.117. Використайте значення добутків розчинності.
7.119. г) $PbCrO_4 + OH^- \rightarrow$
$\rightarrow Pb(OH)_4^{2-} + CrO_4^{2-}$;
д) $Fe(OH)_2^+ + H^+ \rightarrow$
$\rightarrow FeOH^{2+} + H_2O$;
$Fe(OH)_2^+ + H^+ \rightarrow$
$\rightarrow Fe^{3+} + H_2O$;
з) $Al^{3+} + OH^- \rightarrow AlOH^{2+}$.
7.120. в) $CrOH(NO_3)_2 +$
$+ HNO_3 \rightarrow$
$\rightarrow Cr(NO_3)_3 + H_2O$.
7.126. Порівняйте значення відповідних констант дисоціації кислот.
7.153. 50 %.
7.155. $K_г = 5{,}55 \cdot 10^{-10}$; $\alpha_г$ = = 0,0074 %.
7.156. $\alpha_г = 0{,}14$ %; $K_г = 5 \cdot 10^{-8}$.
7.157. $\alpha_г = 1{,}4$ %; 13 %; pH = = 11,15; pH = 10,1.
7.158. У 3,35 раза.
7.159. 5,18.
7.160. $1 \cdot 10^{-7}$.
7.161. 0,55 %.
7.164. Вважайте, що сіль гідролізує незначною мірою, тобто концентрація «кислих» аніонів приблизно дорівнює загальній концентрації солі.
7.167. $2BrF_3 \rightleftarrows BrF_2^+ + BrF_4^-$.
7.168. $Zn(NH_2)_2 + KNH_2 \rightarrow$
$\rightarrow K_2[Zn(NH_2)_4]$.
7.169. $Ca(NH_2)_2$ (основа) +
$+ NH_4Cl \rightarrow CaCl_2 + \ldots$
7.170. $BCl_3 + NH_3 \rightarrow$
$\rightarrow B(NH_2)_3 + \ldots$
7.184. Треба врахувати, що спирт у рідкому аміаку виявляє осно́вні властивості.

Глава 8

8.18. Залежно від умов перебігу хімічних реакцій наведені речовини можуть відновлюватися або окиснюватися до різних продуктів.
8.21. 0,06 н.
8.22. а) 63; б) 12,6; в) 7,875.
8.23. а) 36,5; б) 36,5.
8.24. 0,0893 н. для K_2CrO_4 та 0,1019 для $KClO_3$.
8.25. 4,527 г.
8.26. 75 мл.
8.27. Обчислення проведено за умови, що $KMnO_4$ відновлювався до Mn^{2+}.
8.28. 194,1 мл — в кислому середовищі; 490,2 мл — у нейтральному середовищі; 1470,6 мл — у сильнолужному середовищі.

8.29. 0,2688 л.
8.30. 1785,7 мл.
8.39. Зменшиться на 0,03 В.
8.40. Збільшиться.
8.43. а) 0,72 В; б) 0,70 В; в) 0,46 В.
8.44. а) −0,50 В; −0,17 В; в) −0,85 В.
8.45. а) −0,118 В; б) −0,136 В.
8.46. а) −0,65 В; б) −0,71 В.
8.47. −0,59 В.
8.48. 0,59 В.
8.49. −0,170 В.
8.50. 7,6.
8.51. $4{,}64 \cdot 10^{-12}$ моль/л.
8.52. 0,326 В.
8.53. −0,28 В.
8.56. 0,1 моль/л.
8.57. 0,09 В.
8.58. а) 1,58 В; б) 1,64 В.
8.59. При $[Cd^{2+}]/[Fe^{2+}] < 0{,}046$ електроди матимуть протилежні знаки.
8.60. а) 0,01 В; б) 0,02 В; в) 0,05 В.
8.61. $2{,}15 \cdot 10^{4}$ моль/л. Таку концентрацію солі одержати в розчині неможливо.
8.62. 1,50 В.
8.63. $\alpha = 0{,}92$.
8.64. $1{,}5 \cdot 10^{-10}$.
8.65. $1{,}38 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
8.66. а) ні; б) так; в) так; г) ні.
8.67. Окисником буде H_2SeO_3.
8.68. а) ні; б) так; в) так; г) ні.
8.69. а) ні; б) так.
8.71. У водному середовищі стійкіші $CoSO_4$ та $Co(OH)_3$.
8.72. Цинк та алюміній більш сильними відновниками будуть у лужному розчині.
8.73. а) та в) обернена; б) та г) необернена.
8.75. а) −0,47 В; б) −0,41 В; в) 0,35 В.
8.77. 1,19 В; 1,05 В; 0,92 В.
8.78. а), в), г) стане більш додатним; б) не впливає.
8.79. Так.
8.81. У вигляді Fe^{3+}.
8.82. У вигляді $[Co(NH_3)_6]^{3-}$.
8.84. а) вправо; б), в) вліво.
8.85. Найбільш імовірне утворення MnO_2.
8.86. а) $1{,}58 \cdot 10^{12}$; б) 2,18; в) 50; г) $1 \cdot 10^{19}$.
8.87. ~1; $2{,}23 \cdot 10^{-9}$.
8.88. 22,7; $2{,}45 \cdot 10^{3}$.
8.98. 860 год.
8.99. ~ 67 год.
8.100. 5,98 моль/л.
8.101. 29,17 г H_2 та 233,33 г O_2.
8.102. 24,2 г.
8.103. 32,8
8.105. 30156 Кл.
8.106. Мідь.
8.107. 95,3%.

Глава 9

9.23. Як приклад, $LaNi_5$.
9.24. Be, Al, Ga.
9.46. 704,4 кДж.
9.65. 0,57%; 0,0446 моль/л.
9.73. Розчин HCl треба розбавити у 10 разів, а розчин HF — у 64 рази.
9.83. Реакції комплексоутворення.
9.84. 15,05 г.
9.93. г) $Cl_2 + Bi_2O_3 \rightarrow HClO + \ldots$
д) $HgO + Cl_2 \rightarrow HClO + \ldots$

9.99. е) $KIO_3 \rightarrow K_5IO_6 + I_2 + O_2$.
9.100. Може.
9.101. Будуть протікати реакції а), в), г).
9.103. е) $Cl_2 + AgClO_3 \rightarrow ClO_2 + \ldots$
9.106. б) $ClO_2 + PbO + NaOH = NaClO_2 + PbO_2 + \ldots$
9.107. а) $At + HClO + H_2O \rightarrow HAtO_3 + \ldots$
9.121. б) $ClO_2 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow NaClO_2 + O_2 + \ldots$
д) $Ba(IO_3)_2 \rightarrow Ba_5(IO_6)_2 + \ldots$
9.122. 5,5.
9.123. 9,5.
9.126. г) $F_2 + HClO_4 \rightarrow FClO_4 + \ldots$
д) $KClO_3 + F_2 \rightarrow FClO_3 + \ldots$
е) $KIO_3 + HF \rightarrow KIO_2F_2 + \ldots$

Глава 10

10.11. 10 %.
10.13. в) $O_3 + PbS \rightarrow PbSO_4 + \ldots$
10.20. а) можливе; б) ні; в) ні.
10.22 та **10.23.** Пригадайте, за яких умов можливе розкладання пероксиду водню.
10.26. $KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + \ldots$
10.28. б) $BaO_2 + HBr \rightarrow Br_2 + \ldots$
в) $H_2O_2 + NaClO \rightarrow NaCl + \ldots$
г) $H_2O_2 + I_2 \rightarrow HIO_3 + \ldots$
10.45. Треба врахувати різну розчинність сірководню та аміаку у воді.
10.47. є) $MnS + HNO_3$ (розб.) $\rightarrow S + \ldots$
з) $NaAl(OH)_4 + H_2S$ (надлишок) $\rightarrow NaHS + \ldots$
10.52. Зверніть увагу на ступені окиснення елементів у сполуках.
10.55. Треба врахувати відношення амоній сульфіду до води, а також різну кислотність середовища у реакційних сумішах.
10.56. б) $H_2S + KMnO_4 \rightarrow Mn(OH)_4 + \ldots$
10.57. Осад не є сполукою заліза.
10.60. $1{,}2 \cdot 10^{5}$ $м^3$.
10.62. 18,55 %.
10.64. 9,45 (Na_2SO_3); 4,50 ($NaHSO_3$).
10.65. а) $H_2SO_3 + KMnO_4 \rightarrow MnSO_4 + \ldots$
е) $Na_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + \ldots$
10.67. Окиснення відбуватиметься.
10.71. 13,3% SO_3; 40,0% SO_2; 46,7% O_2.

10.78. Зіставте відносні кількості тих чи інших сірковмісних часточок у розчинах.
10.82. Осад не випаде.
10.84. е) $NaHSO_4 + NaHCO_3 \rightarrow CO_2 + \ldots$
ж) $(NH_4)_2SO_4 = NH_3 + \ldots$
10.90. Зіставте структурні формули сполук та здатність різних гідроксогруп щодо депротонування.
10.91. а) $S_2O_8^{2-} + Mn^{2+} + H_2O \rightarrow MnO_4^- + \ldots$
10.92. $Fe_2O_3 + K_2S_2O_8 \rightarrow O_2 + \ldots$
$FeO + K_2S_2O_7 \rightarrow Fe\,(III) + \ldots$
10.98. з) $Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2SO_4 + \ldots$
10.104. в) $K_2S_2O_4 + KMnO_4 \rightarrow K_2SO_4 + \ldots$
д) $K_2S_4O_6 + Cl_2 + H_2O \rightarrow K_2SO_4 + \ldots$
е) $Na_2S_4O_6 + Mg + HCl \rightarrow H_2S + \ldots$
10.109. г) $SO_3 + HI \rightarrow I_2 + \ldots$
10.116. Так.
10.120. г) $Na_2Se + Ca\,(OCl)_2 + H_2O \rightarrow$
е) $H_2Te + H_2SO_4$ (конц.) $\rightarrow TeO_2 + \ldots$
з) $Na_2Po + H_2SO_4$ (конц.) $\rightarrow Po\,(SO_4)_2 + \ldots$
10.122. $Te_2O_3(OH)NO_3$.
10.126. Зіставте кислотно-осно́вні та окисно-відновні властивості SeO_2 та TeO_2.
10.129. г) $PoO_2 + HNO_3 \rightarrow Po\,(NO_3)_4 + \ldots$
е) $TeCl_4 + SO_2 + H_2O \rightarrow Te + \ldots$
з) $H_2SeO_3 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Se + \ldots$
10.134. а) $Na_2Se + NaNO_3 \rightarrow NaNO_2 + \ldots$
б) $H_2SeO_3 + HClO_3 \rightarrow Cl_2 + \ldots$

Глава 11

11.3. 16,4 г розчину NH_4Cl; 12,7 г розчину $NaNO_2$.
11.6. б) $Ca(NH_2)_2 + HCl \rightarrow NH_4Cl + \ldots$
е) $Ba\,(NH_2)_2 \rightarrow NH_3 + \ldots$
11.10. −0,773 °C.
11.15. Зменшиться на 0,15.
11.23. Треба врахувати властивості аніона солі.
11.32. а) $K_2Cr_2O_7 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow N_2 + \ldots$
б) $CaCN_2 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 + \ldots$
д) $NH_3 + SeO_2 \rightarrow N_2 + \ldots$
ж) $NH_3 + SO_2Cl_2 \rightarrow NH_4Cl + \ldots$

11.42. б) $N_2H_5Cl + SnSO_4 + KOH \rightarrow K_2SnO_3 + \ldots$
г) $N_2H_4 + H_2TeO_3 \rightarrow Te + \ldots$
11.47. $\alpha_т = 2{,}24 \cdot 10^{-3}$; pH = 3,65.
11.48. г) $NH_2OH + H_2SeO_3 \rightarrow Se + \ldots$
11.50. NH_3OHCl; NH_4ClO (не існує).
11.64. 48 мл N_2; 32 мл N_2O.
11.68. б) $NO + CrCl_2 + H_2O \rightarrow NH_2OH + \ldots$
е) $NO + MoCl_3 + H_2O \rightarrow NH_4Cl + \ldots$
11.73. 629,5 кДж (NO); 466,5 кДж (NO_2).
11.74. в) $NO_2 + KCl \rightarrow KNO_3 + \ldots$
г) $NO_2 + KI \rightarrow NO + \ldots$
11.80. а) $N_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow NO^+ + H_3O^+ + HSO_4^-$.
11.85. д) $HNO_2 + CO\,(NH_2)_2 \rightarrow N_2 + \ldots$
є) $NaNO_2 + Al + NaOH + H_2O \rightarrow NH_3 + \ldots$
11.91. В одній із пробірок реакція не відбуватиметься.
11.100. 66,6 %.
11.101. в) $NaNO_3 + MnO_2 + KOH \rightarrow NaNO_2 + \ldots$
11.102. Складіть іонно-молекулярні рівняння для наведених молекулярних рівнянь.
11.110. є) $NH_2Cl + NH_3 + NaOH \rightarrow N_2H_4 + \ldots$
11.128. а) $H_3PO_2 \rightarrow PH_3 + \ldots$
11.133. Розгляньте можливості окиснення та відновлення елементів, що входять до складу реагентів.
11.134. Пригадайте особливості будови речовин.
11.139. Треба врахувати, що середній ортофосфат срібла розчинний у сильних кислотах, а кислі солі розчиняються у воді.
11.140. $1{,}3 \cdot 10^{-20}$.
11.143. −4272 кДж/моль.
11.145. *m* (гідрофосфату) : *m* (дигідрофосфату) = 1 : 3; *w* (N) = 14,4 %.
11.148. 38,1 %.
11.149. Скористайтеся константами дисоціації кислот.
11.150. Майте на увазі, що реактиви контактують з повітрям.
11.154. Розгляньте всі можливі випадки термічного розкладання середніх і кислих ортофосфатів.
11.156. г) $BaO + Ca(PO_3)_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + \ldots$
ж) $Na_4P_4O_{12} + Cu(NO_3)_2 \rightarrow Cu_3(PO_4)_2 + \ldots$
11.158. Зверніть увагу на значення ступінчастих констант дисоціації дифосфатної кислоти.
11.164. Проаналізуйте координаційну насиченість атома фосфору при оточенні його атомами галогенів.
11.166. 23,87 л.
11.176. 48 %.
11.178. а) $AsH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_3AsO_4 + \ldots$

в) $AsH_3 + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow$
$\rightarrow As + \ldots$

11.187. Другий продукт кожного перетворення — летка сполука стибію.

11.192. Прийняти до уваги, що арсенати й арсеніти розчинні у сильних кислотах.

11.196. г) $SbCl_3 +$
$+ CH_3COONa + H_2O \rightarrow$
$\rightarrow CH_3COOH + \ldots$

11.197. 13,3 г.

11.202. д) $KSb(OH)_6 +$
$NH_4Cl \rightarrow NH_3 + \ldots$
є) $Bi_2O_3 + Na_2O_2 \rightarrow$
$\rightarrow NaBiO_3 + \ldots$

11.204. Один із елементів утворює хлоридні комплекси в концентрованій соляній кислоті.

Глава 12

12.12. 2451,5 м^3.
12.14. 3292 кПа.
12.21. 11,6; 8,35; 9,16.
12.25. 522,1 кг.
12.26. 13,5 мл.
12.28. ~ 20580 л; 2730 л.
12.29. Впливатиме.
12.31. 6010 та 12020 м^3.
12.37. ~ 10720 кДж/м^3.
12.38. 1070 кДж.
12.41. 5441 м^3; 9,29 т.
12.64. 5,05.
12.65. 65 %.
12.69. 1,28 %.
12.71. 4288 кг.
12.75. Зменшиться у 1,38 раза; зменшиться у 1,73 раза.

12.82. а) $(SCN)_2 + H_2O \rightarrow$
$\rightarrow HNCS + H_2SO_4 + \ldots$
б) $HNCS + H_2O_2 \rightarrow$
$\rightarrow HCN + H_2SO_4 + \ldots$
г) $NH_3 + CS_2 \rightarrow$
$\rightarrow NH_4SCN + \ldots$

12.85. NH_3 — 486,3 кг;
CS_2 — 1087 кг.

12.86. $1{,}79 \cdot 10^{-4}$ г/л.

12.102. Магнієм можна відновити, цинком — ні.
12.104. Збільшиться.
12.107. CO_2.
12.108. Si — 28,2 кг; розчину NaOH — 184,5 л.
12.113. Вплив водневих зв'язків.

12.116. г) $SiCl_4 + LiAlH_4 \rightarrow$
$\rightarrow SiH_4 + \ldots$
д) $CaSi +$
$+ CH_3COOH$ (льод.) $\rightarrow$
$\rightarrow (SiH_2)_n + \ldots$

12.117. а) $SiHBr_3 + Mg \rightarrow$
$\rightarrow (SiH_2)_n + \ldots$
б) $SiH_3I + Na \rightarrow$
$\rightarrow Si_2H_6 + \ldots$
г) $SiH_4 + HCl \rightarrow$
$\rightarrow SiH_3Cl + \ldots$
д) $SiH_4 + NH_3 \rightarrow$
$\rightarrow Si(NH_2)_4 + \ldots$

12.131. Треба визначити константу рівноваги реакції.
12.140. 9.
12.141. $2{,}41 \cdot 10^{-3}$ г/л.

12.142. Осад випаде.
12.143. ~ 79 т.
12.144. Окиснення легше відбувається у лужному середовищі, а відновлення — в кислому.

12.160. д) $Sn + S + Na_2CO_3 \rightarrow$
$\rightarrow Na_2SnS_3 + \ldots$

12.162. Mg_2Pb.

12.166. б) $GeH_4 + AgNO_3 \rightarrow$
$\rightarrow Ag_4Ge + \ldots$
в) $GeH_4 + Na \rightarrow$
$\rightarrow NaGeH_3 + \ldots$
г) $CaGe + HCl \rightarrow$
$\rightarrow (GeH_2)_n + \ldots$
д) $(GeH_2)_n \rightarrow$
$\rightarrow (GeH)_n + \ldots$

Глава 13

13.16. 5,12.
13.21. – 1741,2 кДж.
13.22. – 1281 кДж.
13.23. 92,6 г.

13.32. б) $B_4H_{10} + HCl \rightarrow$
$\rightarrow B_4H_9Cl + \ldots$
в) $B_2H_6 + NH_3 \rightarrow$
$\rightarrow NH_4[H_3BNH_2BH_3]$
г) $BF_3 + NaH \rightarrow$
$\rightarrow Na[BH_4] + \ldots$

13.57. Не можна.
13.59. 820 г.
13.60. 602,5 г.
13.74. Треба врахувати вплив ентропійного фактора на напрям хімічного процесу.
13.75. $3{,}24 \cdot 10^{-8}$.
13.77. 0,052 г/л.

13.78. б) $Ga +$
$+ HNO_3$ (30 %-а) $\rightarrow$
$\rightarrow H_2 + \ldots$

Глава 14

14.2. Be_2SiO_4.
14.29. Хлорид магнію має реагувати з окисником.
14.33. 12,75.
14.34. 574 K ($MgCO_3$); 1113 K ($CaCO_3$); 1550 K ($BaCO_3$).

Глава 15

15.11. Rb_6O, Rb_9O_2, Cs_7O, Cs_4O, $Cs_{11}O_3$, Cs_3O.

Глава 17

17.21. Треба врахувати радіуси атомів та можливість їхньої стабілізації у кристалічному полі.
17.26. $ReCl_3$ — кластерна сполука.
17.29. Фторуючий агент.
17.41. Ні. Треба використати таблиці значень стандартних окисно-відновних потенціалів (див. додаток).
17.45. Так.

Глава 18

18.5. е) $CrSO_4 + SO_2 + H_2O \rightarrow$
$\rightarrow S\ (H_2S) + \ldots$
18.10. Зверніть увагу на гідролітичні процеси.
18.14. pH хлориду > pH нітрату. Зверніть увагу на можливість утворення ацидокомплексів.
18.16. к) $Cr(NO_3)_3 +$
$+ (NH_4)_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow$
$\rightarrow H_2Cr_2O_7 + \ldots$
18.20. а) 8,15; б) 5,15; концентрації хромат- та дихромат-іонів однакові при pH = 6,76.
18.21. Відбуватиметься відновлення Хрому (VI).
18.22. Слід мати на увазі, що дихромати барію та плюмбуму розчинні.
18.28. 4,42 мл води;
41,3 г $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$.
18.29. Продукти реакцій за участю $CrSO_4$ — оснóвні солі хрому (III).
18.31. Один із продуктів реакції «е» фторохромат.
18.32. Зверніть увагу, що одним із продуктів реакції є вода.
18.34. 27,3 %.
18.38. KCr_3O_8, або $KCr(CrO_4)_2$.
18.41. Розгляньте можливість хімічної реакції між металом та дихроматом.
18.45. Так, це — сполука Хрому (VI).
18.54. Врахувати різну окиснюючу здатність атомів шестивалентних елементів.
18.58. а) $Mo + NaNO_3 +$
$+ NaOH \rightarrow NaNO_2 + \ldots$
б) $Mo + HClO_3 +$
$+ HF \rightarrow H_2MoOF_6 + \ldots$
18.69. Зверніть увагу на зміщення гідролітичної рівноваги реакції за участю натрій сульфіду при дії лугу.

Глава 19

19.5. V_2O_5.
19.7. а) $VSO_4 + KNO_3 \rightarrow$
$\rightarrow KNO_2 + \ldots$
б) $V_2(SO_4)_3 + K_2Cr_2O_7 +$
$+ H_2SO_4 \rightarrow$
$\rightarrow (VO_2)_2SO_4 + \ldots$

19.13. Спостереження не переплутано.
19.15. Треба врахувати, що ванадій (V) оксид добувають за підвищених температур.
19.16. Можна виходити з атомних відношень O:V в іонах.
19.18. Майте на увазі, що кислі ванадати не утворюються.
19.21. е) $HVO_3 + NH_2OH \rightarrow$
$\rightarrow N_2O + \ldots$
19.23. 0,653 г солі на 100 г води.
19.26. б) $NaVO_3 + K_2CO_3 \rightarrow$
$\rightarrow Na_3VO_4 + \ldots$
д) $(VO_2)_2SO_4 + H_2O \rightarrow$
$\rightarrow H_2SO_4 + \ldots$
19.29. в) $NaNbO_3 + Na_2O_2 \rightarrow$
$\rightarrow O_2 + \ldots$

Глава 20

20.21. г) $TiCl_4 + NH_3 \rightarrow$
$\rightarrow TiN + \ldots$
д) $TiN + KOH + H_2O \rightarrow$
$\rightarrow K_2TiO_3 + H_2 + \ldots$

Глава 21

21.7. Наприклад, $LaNi_5$.
21.10. Більше значення pH матиме розчин $La(NO_3)_3$.
21.46. а) $UH_3 + HCl \rightarrow$
$\rightarrow UCl_3 + \ldots$
б) $UH_3 + H_2O \rightarrow$
$\rightarrow UO_2 + \ldots$
в) $UH_3 + Cl_2 \rightarrow$
$\rightarrow UCl_4 + \ldots$
21.50. UF_6.

Глава 22

22.29. в) $Cd + NaCN +$
$+ H_2O \rightarrow H_2 + \ldots$
22.34. Розгляньте утворення хлороамінортуті як зворотну реакцію.
22.38. Зверніть увагу на поведінку відповідних солей Гідраргеруму в розчині.
22.53. Можна дослідити магнітні властивості сполуки та виміряти електропровідність її розчину.

13 1-238

Глава 23

23.7. Купрум (IV); Аргентум (V); Аурум (V) і навіть Аурум (VIII).
23.8. Купрум може утворювати сполуки зі ступенями окиснення +2 та +3.
23.27. б) $CuI + LiAlH_4 \rightarrow$
$\rightarrow CuH + \ldots$
23.32. 6; деформований октаедр.
23.35. Наприклад, $KCuO_2$, $LaCu_3O_6$, $K_3[CuF_6]$, $Cs_2[CuF_6]$ та ін.
23.36. AgF_3, Ag_2O_3, $Cs_2[Ag_{0,5}Ag_{0,5}F_6]$ та ін.
23.37. AuF_5, $K[AuF_6]$ та деякі ін.

Глава 24

24.28. 9,2.
24.29. Можна.
24.31. Можна одержати *E*CO_3.
24.44. $Co(NO_3)_2 \overset{t}{=} Co_3O_4 + \ldots$

Глава 25

25.43. Ні.
25.47. Концентрація зменшиться у $1,7 \cdot 10^3$ раз.
25.48. а) $2,1 \cdot 10^{-7}$ моль/л;
б) $1 \cdot 10^{-18}$ моль/л.
25.49. Осад випаде.
25.50. Концентрація $[Cu^{2+}]$ в розчині $1,82 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
25.52. Осад випаде лише у першому розчині.
25.54. а) ні; б) так.
25.56. Ні.
25.57. Ні.
25.58. 0,11 г/л.
25.61. Можна, якщо концентрація сульфіду натрію буде більша за $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
25.62. Можна, якщо концентрація NH_3 у розчині буде перевищувати 10 моль/л.
25.103. Розщеплення *d*-рівнів іонів Купруму у полі молекул аміаку дорівнює 392 кДж/моль, а в полі молекул води — 326 кДж/моль, тобто NH_3 — ліганд більш сильного поля, ніж молекули води.
25.104. Іони $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ мають смугу поглинання з $\lambda_{погл} = 465$ нм, а це блакитна ділянка спектра, тому розчин матиме оранжево-червоний колір.
25.120. а) $[Mn(CO)_5I]$;
б) $Li_2[Mo(CO)_4]$;
в) $K_2[Fe(CO)_4]$;
г) $[Ni(PCl_3)_4]$;
д) $[Co(CO)_3(NO)]$;
е) $[Pt(CO)Cl_2]_2$.
25.142. Ентропійним фактором.
25.150. Гемоглобіни, міоглобіни, цитохроми, ферменти типу каталази та пероксидази.

Список рекомендованої літератури

1. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия. М., 2001. 744 с.
2. *Ахметов Н. С., Азизова М. К., Бадыгина Л. И.* Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии. М., 1988. 304 с.
3. *Воробьева О. Н., Лазут Е. А., Тамм Н. С.* Вопросы, упражнения и задачи по неорганической химии. М., 1985. 175 с.
4. *Глінка Н. Л.* Загальна хімія. К., 1985. 702 с.
5. *Глинка Н. Л.* Задачи и упражнения по общей химии. Л., 1984. 263 с.
6. *Голуб А. М.* Загальна та неорганічна хімія: В 2 т. К., Т. 1 // 1968. 441 с.; Т. 2. 1970. 416 с.
7. *Скопенко В. В., Савланський Л. І.* Координаційна хімія. К., 1997. 336 с.
8. *Гольбрайх З. Е.* Сборник задач и упражнений по химии. М., 1984. 224 с.
9. *Грей Г.* Электроны и химическая связь. М., 1967. 234 с.
10. *Дей К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия. М., 1971. 416 с.
11. *Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.* Основные законы химии: В 2 т. М., 1982. Т. 1. 652 с.; Т. 2. 620 с.
12. *Зайцев О. С.* Задачи и вопросы по химии. М., 1985. 301 с.
13. *Зайцев О. С.* Познавательные задачи по общей химии. М., 1973. 295 с.
14. *Зайцев О. С.* Химическая термодинамика к курсу общей химии. М., 1973. 295 с.
15. *Карапетьянц М. Х., Дракин С. И.* Общая и неорганическая химия. М., 1979. 359 с.
16. *Картмелл Э., Фоулс Т. В. А.* Валентность и строение молекул. М., 1979. 359 с.

17. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Основы неорганической химии. М., 1979. 677 с.

18. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия: В 3 т. М., 1969. Т. 1. 224 с.; Т. 2. 494 с.; Т.3. 592 с.

19. *Кудрявцев А. А.* Составление химических уравнений. М., 1979. 295 с.

20. *Некрасов Б. В.* Основы общей химии: В 2 т. М., 1973. Т. 1. 656 с.; 1974. Т. 2. 688 с.

21. *Основы* номенклатуры неорганических веществ / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева, А. А. Цветков. М., 1983. 112 с.

22. *Свиридов В.В., Попкович Г.А., Васильева Г.И.* Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии. Минск, 1982. 352 с.

23. *Свойства* неорганических соединений: Справ. / А. И. Ефимов, Л. П. Белорукова, И. В. Василькова, В. П. Чечев. Л., 1983. 392 с.

24. *Скопенко В. В., Григор'єва В. В.* Найважливіші класи неорганічних сполук. К., 1996. 151 с.

25. *Слейбо У., Персонс Т.* Общая химия. М., 1979. 550 с.

26. *Спицын В. И., Мартыненко Л. И.* Неорганическая химия: В 2 т. М., 1991, Ч.1. 477 с., 1994, Ч.2, 624 с.

27. *Суворов А. В., Никольский А. Б.* Общая химия. СПб., 1995. 624 с.

28. *Турова Н. Я.* Неорганическая химия в таблицах. М., 1999. 140 с.

29. *Хьюи Дж.* Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М., 1987. 696 с.

ДОДАТКИ

1. Стандартні ентальпії утворення [$\Delta_f H^0$ (298 K)] та стандартні ентропії [S^0 (298 K)] деяких речовин

Речовина	$\Delta_f H^0$ (298 K), кДж/моль	S^0 (298 K), Дж/(моль · K)	Речовина	$\Delta_f H^0$ (298 K), кДж/моль	S^0 (298 K), Дж/(моль · K)
Ba (т)	0	62,5	H_2O (р)	−285,8	70,1
BaO (т)	−548,1	72,0	H_2O_2 (р)	−187,8	109,5
$Ba(OH)_2$ (т)	−941,4	108,8	KCl (т)	−435,9	82,7
$BaCO_3$ (т)	−1211	112	$KClO_3$ (т)	−391,0	150
$BaSO_4$ (т)	−1458,9	132,2	$MgCO_3$ (т)	−1095,9	65,1
C (графіт)	0	5,74	MgO (т)	−601,5	27,1
CCl_4 (р)	−135,4	214,4	$MgSO_4$ (т)	−1287,4	91,5
CH_4 (г)	−74,8	186,3	Mn_2O_7 (р)	−726	171
C_2H_6 (г)	−84,7	229,5	N_2 (г)	0	191,5
C_2H_4 (г)	52,5	219,3	NH_3 (г)	−46,2	192,6
C_3H_8 (г)	−103,9	269,9	NH_4Cl (т)	−314,2	95,8
CO (г)	−110,5	197,5	NH_4NO_3 (т)	−365,4	151,0
CO_2 (г)	−393,5	213,7	NO (г)	90,0	210,6
Ca (т)	0	41,6	NO_2 (г)	33,5	240,2
$CaCO_3$ (кальцит)	−1206,8	91,7	N_2O (г)	82,0	219,9
CaO (т)	−635,1	38,1	HNO_3 (р)	−174,1	155,6

Речовина	$\Delta_f H^0$ (298 K), кДж/моль	S^0 (298 K), Дж/(моль · К)	Речовина	$\Delta_f H^0$ (298 K), кДж/моль	S^0 (298 K), Дж/(моль · К)
CaO (т)	− 635,1	38,1	HNO_3 (р)	− 174,1	155,6
$Ca(OH)_2$ (т)	− 985,1	83,4	NaCl (т)	− 411,4	72,1
$Ca_3(PO_4)_2$ (т)	− 4120	236	O_2 (г)	0	205,0
$CaSO_4$ (т)	− 1436,3	106,7	O_3 (г)	142	238,8
$CdCO_3$ (т)	− 754,6	96,2	P_4 (т, білий)	0	164,3
CdO (т)	− 259,0	54,8	PCl_3 (г)	− 280	311,7
Cl_2 (г)	0	223,0	PCl_5 (г)	− 366,9	364
Cr_2O_3 (т)	− 1140	81,2	PH_3 (г)	5,44	210,2
F_2 (г)	0	202,7	P_4O_{10} (т)	− 2984,0	228,9
Fe (т)	0	27,2	PbO (т, червоний)	− 219,3	66,1
$FeCl_2$ (т)	− 341,7	118,0	PbS (т)	− 100,4	91,2
FeO (т)	− 264,8	60,8	S (т, ромбічна)	0	31,9
Fe_2O_3 (т)	− 822,2	87,4	SO_2 (г)	− 296,9	248,1
Fe_3O_4 (т)	− 1117	146,2	SO_3 (г)	− 395,8	256,7
$Fe(OH)_3$ (т)	− 827	105	H_2SO_4 (р)	− 814,2	156,9
$FeSO_4$ (т)	− 927,6	107,5	SeO_2 (г)	− 126,8	264,8
H_2 (г)	0	130,5	SrO (т)	− 590,5	55,2
HCl (г)	− 91,8	186,8	$SrSO_4$ (т)	− 1459,0	121,8
HF (г)	− 270,7	173,7	$ZnCO_3$ (т)	− 818,0	82,4
HI (г)	26,6	206,5	ZnO (т)	− 350,6	43,9
HN_3 (р)	264,0	140,6	ZnS (т, сфалерит)	− 250,4	57,7
H_2O (г)	− 241,8	188,7			

2. Константи дисоціації деяких кислот та основ

Сполука	*K*	Значення	Сполука	*K*	Значення
$HAsO_2$		$9 \cdot 10^{-10}$	H_3PO_4	k_1	$7{,}6 \cdot 10^{-3}$
H_3AsO_3	k_1	$5{,}7 \cdot 10^{-10}$		k_2	$6{,}2 \cdot 10^{-8}$
H_3AsO_4	k_1	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$		k_3	$4{,}2 \cdot 10^{-13}$
	k_2	$8{,}3 \cdot 10^{-8}$	$H_4P_2O_7$	k_1	$1 \cdot 10^{-1}$
	k_3	$3 \cdot 10^{-12}$		k_2	$3 \cdot 10^{-2}$
HCN		$5 \cdot 10^{-10}$		k_3	$2 \cdot 10^{-6}$
HCOOH		$1{,}8 \cdot 10^{-4}$		k_4	$6 \cdot 10^{-9}$
CH_3COOH		$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	H_2S	k_1	$1 \cdot 10^{-7}$
H_2CO_3	k_1	$4{,}4 \cdot 10^{-7}$		k_2	$1{,}3 \cdot 10^{-13}$
	k_2	$4{,}7 \cdot 10^{-11}$	H_2SO_3	k_1	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$
$H_2C_2O_4$	k_1	$3{,}8 \cdot 10^{-2}$		k_2	$6{,}3 \cdot 10^{-8}$
HClO		$3 \cdot 10^{-8}$	H_2SO_4	k_2	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$
$HClO_2$		$5 \cdot 10^{-3}$	H_2Se	k_1	$1{,}9 \cdot 10^{-4}$
HF		$7{,}4 \cdot 10^{-4}$		k_2	$1 \cdot 10^{-11}$
HNO_2		$4{,}6 \cdot 10^{-4}$	H_2Te	k_1	$2{,}3 \cdot 10^{-3}$
HN_3		$2 \cdot 10^{-5}$		k_2	$1 \cdot 10^{-11}$
			$NH_3 \cdot H_2O$		$1{,}8 \cdot 10^{-5}$

3. Значення добутків розчинності для деяких важкорозчинних сполук при 25 °С

Сполука	ДР	Сполука	ДР
$AgBr$	$5{,}0 \cdot 10^{-13}$	$K[BF_4]$	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$
$AgCl$	$1{,}7 \cdot 10^{-10}$	$K_2[PtCl_6]$	$3, \cdot 10^{-5}$
AgI	$8{,}3 \cdot 10^{-17}$	$K_3[AlF_6]$	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$
Ag_2CrO_4	$4{,}0 \cdot 10^{-12}$	$MgCO_3$	$2 \cdot 10^{-4}$
Ag_2SO_4	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	$MgNH_4PO_4$	$2{,}5 \cdot 10^{-13}$
Ag_3PO_4	$1{,}3 \cdot 10^{-20}$	$Ni(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-15}$
$BaCO_3$	$4{,}0 \cdot 10^{-10}$	NiS	$1 \cdot 10^{-24}$
BaC_2O_4	$1{,}1 \cdot 10^{-7}$	$PbCO_3$	$7{,}5 \cdot 10^{-14}$
$BaCrO_4$	$1{,}2 \cdot 10^{-10}$	$PbCl_2$	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$
BaF_2	$1{,}1 \cdot 10^{-6}$	PbI_2	$1{,}1 \cdot 10^{-9}$
$BaSO_3$	$8{,}0 \cdot 10^{-7}$	$Pb(OH)_2$	$5 \cdot 10^{-16}$
$BaSO_4$	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$	PbS	$2{,}5 \cdot 10^{-27}$
$CaCO_3$	$3{,}8 \cdot 10^{-9}$	$PbSO_4$	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$
CaC_2O_4	$2{,}3 \cdot 10^{-9}$	$SrCO_3$	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$
$CaCrO_4$	$7{,}1 \cdot 10^{-4}$	SrC_2O_4	$1{,}6 \cdot 10^{-7}$
CaF_2	$4{,}0 \cdot 10^{-11}$	$SrCrO_4$	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$
$Ca(OH)_2$	$5{,}4 \cdot 10^{-6}$	SrF_2	$2{,}5 \cdot 10^{-9}$
$CaSO_4$	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$	$Sr(OH)_2$	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$
CdS	$1{,}6 \cdot 10^{-28}$	$SrSO_4$	$3{,}2 \cdot 10^{-7}$
CoS	$4{,}0 \cdot 10^{-21}$	$TlCl$	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$
$Cu(OH)_2$	$5{,}0 \cdot 10^{-19}$	Tl_2CrO_4	$9{,}8 \cdot 10^{-13}$
CuS	$4{,}0 \cdot 10^{-38}$	Tl_2SO_4	$4 \cdot 10^{-3}$
FeS	$5{,}0 \cdot 10^{-18}$	$ZnCO_3$	$1{,}45 \cdot 10^{-11}$
$FeSe$	$1{,}0 \cdot 10^{-26}$	$Zn(OH)_2$	$4{,}3 \cdot 10^{-17}$
HgS	$1{,}6 \cdot 10^{-52}$	ZnS	$2{,}5 \cdot 10^{-22}$

4. Загальні константи дисоціації комплексних іонів

Іони	$K_{дис}$	Іони	$K_{дис}$
$Ag(NH_3)^{2+}$	$5{,}7 \cdot 10^{-8}$	$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$2{,}1 \cdot 10^{-13}$
$Ag(CN)^{2-}$	$1{,}4 \cdot 10^{-20}$	$Cu(CN)_2^-$	$1 \cdot 10^{-24}$
$AgCl^{2-}$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	$Cu(CN)_4^{2-}$	$5 \cdot 10^{-31}$
$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	$2{,}5 \cdot 10^{-14}$	$Fe(CN)_6^{4-}$	$1 \cdot 10^{-24}$
AlF_6^{3-}	$1{,}4 \cdot 10^{-20}$	$Fe(CN)_6^{3-}$	$1 \cdot 10^{-31}$
$Au(CN)_2^-$	$5 \cdot 10^{-39}$	$Hg(CN)_4^{2-}$	$4 \cdot 10^{-42}$
$AuCl_4^-$	$5 \cdot 10^{-22}$	$HgCl_4^{2-}$	$8{,}5 \cdot 10^{-16}$
$Cd(NH_3)_4^{2+}$	$7{,}6 \cdot 10^{-8}$	HgI_4^{2-}	$1{,}5 \cdot 10^{-31}$
$Cd(NH_3)_6^{2+}$	$7{,}3 \cdot 10^{-5}$	$Ni(NH_3)_4^{2+}$	$1{,}1 \cdot 10^{-8}$
$Cd(CN)_4^{2-}$	$1{,}4 \cdot 10^{-19}$	$Ni(NH_3)_6^{2+}$	$1{,}9 \cdot 10^{-9}$
$Co(NH_3)_4^{2+}$	$7{,}7 \cdot 10^{-8}$	$Ni(CN)_4^{2-}$	$1{,}8 \cdot 10^{-14}$
$Co(NH_3)_6^{3+}$	$3{,}1 \cdot 10^{-33}$	$Zn(NH_3)_4^{2+}$	$3{,}5 \cdot 10^{-10}$
$Co(CN)_6^{4-}$	$1 \cdot 10^{-19}$	$Zn(CN)_4^{2-}$	$1{,}3 \cdot 10^{-17}$
$Co(CN)_6^{3-}$	$1 \cdot 10^{-64}$	$Zn(OH)_4^{2-}$	$3{,}6 \cdot 10^{-16}$

5. Значення стандартних окисно-відновних потенціалів у водних розчинах

Елемент	Реакція	E^0, В
Ac	$Ac^{3+} + 3e = Ac$	–2,60
Ag	$Ag(CN)_2^- + e = Ag + 2CN^-$	–0,31
	$AgI + e = Ag + I^-$	–0,15
	$AgCl + e = Ag + Cl^-$	0,22
	$Ag_2O + H_2O + 2e = 2Ag + 2OH^-$	0,34
	$Ag(NH_3)_2^+ + e = Ag + 2NH_3$	0,37
	$AgBr + e = Ag + Br^-$	0,55
	$Ag^+ + e = Ag$	0,80
Al	$AlO_2^- + 2H_2O + 3e = Al + 4OH^-$	–2,33
	$Al(OH)_3 + 3e = Al + 3OH^-$	–2,30
	$AlF_6^{3-} + 3e = Al + 6F^-$	–2,07
	$Al^{3+} + 3e = Al$	–1,66
As	$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e = AsO_2^- + 4OH^-$	–0,71
	$AsO_2^- + 2H_2O + 3e = As + 4OH^-$	–0,68
	$As + 3H^+ + 3e = AsH_3$	–0,60
	$HAsO_2 + 3H^+ + 3e = As + H_2O$	0,25
	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = HAsO_2 + 2H_2O$	0,56
At	$At_2 + 2e = 2At^-$	0,20
Au	$Au(CN)_2^- + e = Au + 2CN^-$	–0,61
	$AuCl_4^- + 3e = Au + 4Cl^-$	1,00
	$Au^{3+} + 2e = Au^+$	1,40
	$Au^{3+} + 3e = Au$	1,50
	$Au^+ + e = Au$	1,69
B	$H_2BO^{3-} + H_2O + 3e = B + 4OH^-$	–1,79
	$BF_4^- + 3e = B + 4F^-$	–1,06
	$H_3BO_3 + 3H^+ + 3e = B + 3H_2O$	–0,87
Ba	$Ba^{2+} + 2e = Ba$	–2,90

Елемент	Реакція	E^0, В
Be	$BeO + H_2O + 2e = Be + 2OH^-$	–2,61
	$Be^{2+} + 2e = Be$	–1,85
	$BeO_2^{2-} + 4H^+ + 2e = Be + 2H_2O$	–0,91
Bi	$BiOOH + H_2O + 3e = Bi + 3OH^-$	–0,46
	$Bi^{3+} + 3e = Bi$	0,21
	$BiO^+ + 2H^+ + 3e = Bi + H_2O$	0,32
	$NaBiO_3 + 4H^+ + 2e = BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$	1,80
Br	$2BrO^- + 2H_2O + 2e = Br_2 + 4OH^-$	0,45
	$2BrO_3^- + 6H_2O + 10e = Br_2 + 12OH^-$	0,50
	$BrO_3^- + 2H_2O + 4e = BrO^- + 4OH^-$	0,54
	$BrO_3^- + 3H_2O + 6e = Br^- + 6OH^-$	0,61
	$BrO^- + H_2O + 2e = Br^- + 2OH^-$	0,76
	$Br_2 + 2e = 2Br^-$	1,09
	$HBrO + H^+ + 2e = Br^- + H_2O$	1,34
	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e = Br^- + 3H_2O$	1,44
	$BrO_3^- + 5H^+ + 4e = HBrO + 2H_2O$	1,45
	$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e = Br_2 + 6H_2O$	1,52
	$2BrO^- + 2H^+ + 2e = Br_2 + 2H_2O$	1,60
	$BrO_4^- + 2H^+ + 2e = BrO_3^- + H_2O$	1,76
C	$2CO_2 + 2H^+ + 2e = H_2C_2O_4$	–0,49
	$CO_2 + 2H^+ + 2e = HCOOH$	–0,20
	$2CO_2 + 2H^+ + 2e = 2CO + H_2O$	–0,12
	$CH_3CHO + 2H^+ + 2e = C_2H_2OH$	0,19
	$2CO_3^{2-} + 4H^+ + 2e = C_2O_4^{2-} + 2H_2O$	0,44
	$CO_3^{2-} + 6H^+ + 4e = C + 3H_2O$	0,48
Ca	$Ca(OH)_2 + 2e = Ca + 2OH^-$	–3,03
	$Ca^{2+} + 2e = Ca$	–2,87

Елемент	Реакція	E^0, В
Cd	$CdS + 2e = Cd + S^{2-}$	−1,17
	$Cd(CN)_4^{2-} + 2e = Cd + 4CN^-$	−1,03
	$Cd(NH_3)_4^{2+} + 2e = Cd + 4NH_3$	−0,61
	$Cd^{2+} + 2e = Cd$	−0,40
Ce	$Ce^{3+} + 3e = Ce$	−2,48
	$Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$	1,61
	$Ce^{4+} + 4e = Ce$	1,68
Cl	$ClO_3^- + H_2O + 2e = ClO_2^- + 2OH^-$	0,33
	$ClO_4^- + H_2O + 2e = ClO_3^- + 2OH^-$	0,36
	$2ClO_2^- + 2H_2O + 2e = Cl_2 + 4OH^-$	0,40
	$ClO_4^- + 4H_2O + 8e = Cl^- + 8OH^-$	0,56
	$ClO_3^- + 3H_2O + 6e = Cl^- + 6OH^-$	0,63
	$ClO_2^- + H_2O + 2e = ClO^- + 2OH^-$	0,66
	$ClO^- + H_2O + 2e = Cl^- + 2OH^-$	0,88
	$ClO_4^- + 2H^+ + 2e = ClO_3^- + 2H_2O$	1,19
	$2ClO_4^- + 16H^+ + 14e = Cl_2 + 8H_2O$	1,34
	$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	1,36
	$ClO_4^- + 8H^+ + 8e = Cl^- + 4H_2O$	1,38
	$ClO_3^- + 6H^+ + 6e = Cl^- + 3H_2O$	1,45
	$2ClO_3^- + 12H^+ + 10e = Cl_2 + 6H_2O$	1,47
	$HClO + H^+ + 2e = Cl^- + H_2O$	1,50
	$HClO_2 + 3H^+ + 4e = Cl^- + 2H_2$	1,56
	$2HClO_2 + 6H^+ + 6e = Cl_2 + 4H_2O$	1,63
	$HClO_2 + 2H^+ + 2e = HClO + 4H_2O$	1,64
Co	$Co(CN)_6^{3-} + e = Co(CN)_6^{4-}$	−0,83
	$Co(OH)_2 + 2e = Co + 2OH^-$	−0,73
	$Co^{2+} + 2e = Co$	−0,28
	$Co(NH_3)_6^{3+} + e = Co(HN_3)_6^{2+}$	0,10

Елемент	Реакція	E^0, В
Co	$Co(OH)_3 + e = Co(OH)_2 + OH^-$	0,17
	$Co^{3+} + 3e = Co$	0,33
	$Co^{3+} + e = Co^{2+}$	1,81
Cr	$Cr(OH)_2 + 2e = Cr + 2OH^-$	−1,40
	$Cr(OH)_3 + 3e = Cr + 3OH^-$	−1,34
	$CrO_2^- + 2H_2O + 3e = Cr + 4OH^-$	−1,27
	$Cr^{2+} + 2e = Cr$	−0,91
	$Cr^{3+} + 3e = Cr$	−0,74
	$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	−0,41
	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e = Cr(OH)_3 + 5OH^-$	−0,13
	$CrO_4^{2-} + 4H^+ + 3e = CrO^{2-} + 2H_2O$	0,94
	$CrO_2^- + 4H^+ + e = Cr^{2+} + 2H_2O$	1,19
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
Cs	$Cs^+ + e = Cs$	−2,92
Cu	$CuS + 2e = Cu + S^{2-}$	−0,71
	$Cu_2S + 2e = 2Cu + S^{2-}$	−0,54
	$Cu(CN)_2^- + e = Cu + 2CN^-$	−0,43
	$Cu_2O + H_2O + 2e = 2Cu + 2OH^-$	−0,36
	$Cu(OH)_2 + 2e = Cu + 2OH^-$	−0,22
	$CuI + e = Cu + I^-$	−0,19
	$Cu(NH_3)_4^{2+} + 2e = Cu + 4NH_3$	−0,05
	$CuBr + e = Cu + Br^-$	0,03
	$CuCl + e = Cu + Cl^-$	0,14
	$Cu^{2+} + e = Cu^+$	0,15
	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0,34
	$Cu^{2+} + Cl^- + e = CuCl$	0,54
	$Cu^{2+} + Br^- + e = CuBr$	0,64
	$Cu^{2+} + I^- + e = CuI$	0,86
	$Cu^{2+} + 2CN^- + e = Cu(CN)_2^-$	1,12

Елемент	Реакція	E^0, В
F	$OF_2 + 2H^+ + 4e = 2F^- + H_2O$	2,1
	$F_2 + 2e = 2F^-$	2,87
Fe	$FeS + 2e = Fe + S^{2-}$	−0,95
	$FeCO_3 + 2e = Fe + CO_3^{2-}$	−0,76
	$Fe(OH)_3 + e = Fe(OH)_2 + OH^-$	−0,55
	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	−0,44
	$Fe^{3+} + 3e = Fe$	−0,04
	$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$	0,36
	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	0,77
	$FeO_4^{2-} + 2H_2O + 3e = FeO_2^- + 4OH^-$	0,90
	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e = Fe^{3+} + 4H_2O$	1,90
Ga	$H_2GaO_3^- + 3e = Ga + 4OH^-$	−1,22
	$Ga^{3+} + 3e = Ga$	−0,56
Ge	$H_2GeO_3 + 4H^+ + 2e = Ge^{2+} + 3H_2O$	−0,36
	$H_2GeO_3 + 4H^+ + 4e = Ge + 3H_2O$	−0,13
	$Ge^{2+} + 2e = Ge$	0,00
H	$H_2 + 2e = 2H^-$	−2,25
	$H^+ + e = H$	−2,10
	$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$	−0,83
	$2H^+ (10^{-7}\,M) + 2e = H_2$	−0,41
	$2H^+ + 2e = H_2$	0,00
Hf	$Hf^{4-} + 4e = Hf$	−1,70
Hg	$Hg(CN)_4^{2-} + 2e = Hg + 4CN^-$	−0,37
	$HgI_4^{2-} + 2e = Hg + 4I^-$	0,79
	$Hg^{2+} + 2e = Hg$	0,85
	$2Hg^{2+} + 2e = Hg_2^{2+}$	0,92
In	$In^{3+} + 3e = In$	−0,33
Ir	$Ir^{3+} + 3e = Ir$	1,15

Елемент	Реакція	E^0, В
I	$2IO_3^- + 6H_2O + 10e = I_2 + 12OH^-$	0,21
	$IO_3^- + 3H_2O + 6e = I^- + 6OH^-$	0,25
	$2IO^- + 2H_2O + 2e = I_2 + 4OH^-$	0,45
	$IO^- + H_2O + 2e = I^- + 2OH^-$	0,49
	$I_2 + 2e = 2I^-$	0,54
	$I_3^- + 2e = 2I^-$	0,55
	$2IO_3^- + 12H^+ + 10e = I_2 + 6H_2O$	1,19
	$IO_4^- + 8H^+ + 8e = I^- + 4H_2O$	1,40
	$IO_4^- + 2H^+ + 2e = IO_3^- + H_2O$	1,65
K	$K^+ + e = K$	−2,93
Li	$Li^+ + e = Li$	−3,04
Mg	$Mg^{2+} + 2e = Mg$	−2,37
Mn	$Mn^{2+} + 2e = Mn$	−1,18
	$MnO_4^- + e = MnO_4^{2-}$	0,56
	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^-$	0,60
	$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
	$Mn^{3+} + e = Mn^{2+}$	1,51
	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	1,69
	$Mn^{4-} + 2e = Mn^{2+}$	1,84
	$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = MnO_2 + 2H_2O$	2,26
N	$3N_2 + 2e = 2N_3^-$	−3,40
	$N_2 + 4H_2O + 2e = 2NH_2OH + 2OH^-$	−3,04
	$N_2 + 4H_2O + 4e = N_2H_4 + 4OH^-$	−1,16
	$N_2 + 8H_2O + 6e = 2NH_4OH + 6OH^-$	−0,76
	$NO_2^- + H_2O + e = NO + 2OH^-$	−0,46
	$NO_3^- + 2H_2O + 3e = NO + 4OH^-$	−0,14
	$NO_3^- + 7H_2O + 8e = NH_4OH + 9OH^-$	−0,12

Елемент	Реакція	E^0, В
N	$NO_3^- + H_2O + 2e = NO_2^- + 2OH^-$	0,01
	$N_2H_4 + 4H_2O + 2e = 2NH_4OH + 2OH^-$	0,10
	$N_2 + 8H^+ + 6e = 2NH_4^+$	0,26
	$NH_2OH + 2H_2O + 2e = NH_4OH + 2OH^-$	0,42
	$NO_{3-} + 2H^+ + e = NO_2 + H_2O$	0,78
	$HNO_2 + 7H^+ + 6e = NH_4^+ + 2H_2O$	0,86
	$NO_{3-} + 10H^+ + 8e = NH_4^+ + 3H_2O$	0,87
	$NO_{3-} + 3H^+ + 2e = HNO_2 + H_2O$	0,94
	$NO_{3-} + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	0,96
	$HNO_2 + H^+ + e = NO + H_2O$	0,99
	$2HNO_2 + 4H^+ + 4e = N_2O + 3H_2O$	1,29
	$2HNO_2 + 6H^+ + 6e = N_2 + 4H_2O$	1,44
Na	$Na^+ + e = Na$	−2,71
Nb	$Nb^{3+} + 3e = Nb$	−2,71
	$Nb_2O_5 + 10H^+ + 10e = 2Nb + 5H_2O$	−0,65
Ni	$Ni(OH)_2 + 2e = Ni + 2OH^-$	−0,72
	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	−0,25
	$Ni(OH)_3 + e = Ni(OH)_2 + OH^-$	0,49
O	$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	0,40
	$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$	0,68
	$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	1,23
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	1,78
	$O_3 + 2H^+ + 2e = O_2 + H_2O$	2,07
Os	$OsO_4 + 8H^+ + 8e = Os + 4H_2O$	0,85
	$Os^{2+} + 2e = Os$	0,85
P	$HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e = H_2PO_2^- + 3OH$	−1,57
	$PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e = HPO_3^{2-} + 3OH^-$	−1,12

Продовження дод. 5

Елемент	Реакція	E^0, В
P	$P + 3H_2O + 3e = PH_3 + 3OH^-$	−0,89
	$H_3PO_2 + H^+ + e = P + 2H_2O$	−0,51
	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e = H_3PO_2 + H_2O$	−0,50
	$H_3PO_4 + 4H^+ + 4e = H_3PO_2 + 2H_2O$	−0,39
	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e = H_3PO_3 + H_2O$	−0,28
	$P + 3H^+ + 3e = PH_3$	0,06
Pb	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	−0,13
	$PbO_3^{2-} + H_2O + 2e = PbO_2^{2-} + 2OH^-$	0,20
	$Pb^{4-} + 4e = Pb$	0,80
	$PbO_2 + 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$	1,45
	$PbO_3^{2-} + 3H^+ + 2e = HPbO_2^- + H_2O$	1,55
	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = PbSO_4 + 2H_2O$	1,68
	$Pb^{4-} + 2e = Pb^{2+}$	1,80
Pd	$PdO + 2H^+ + 2e = Pd + 2H_2O$	0,90
	$Pd^{2+} + 2e = Pd$	0,99
Pt	$Pt^{2+} + 2e = Pt$	1,20
	$PtCl_6^{2-} + 2e = PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	0,68
Pu	$Pu^{3+} + 3e = Pu$	−2,03
	$Pu^{4-} + e = Pu^{3+}$	0,97
Rb	$Rb^+ + e = Rb$	−2,93
Rh	$Rh^{3+} + 3e = Rh$	0,80
Ru	$Ru^{2+} + 2e = Ru$	0,45
	$RuO_2 + 4H^+ + 4e = Ru + 2H_2O$	0,79
S	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e = SO_3^{2-} + 2OH^-$	−0,93
	$SO_4^{2-} + 4H_2O + 6e = S + 8OH^-$	−0,75
	$S + 2e = S^{2-}$	−0,48
	$S_4O_6^{2-} + 2e = 2S_2O_3^{2-}$	0,09
	$S + 2H^+ + 2e = H_2S$	0,14

Елемент	Реакція	E^0, В
S	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e = S^{2-} + 4H_2O$	0,15
	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = H_2SO_3 + H_2O$	0,17
	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e = S + 4H_2O$	0,36
	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e = S + 3H_2O$	0,45
	$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	2,01
Sc	$Sc^{3+} + 3e = Sc$	−2,10
Si	$SiO_3^{2-} + 3H_2O + 4e = Si + 6OH^-$	−1,70
	$SiO_2 + 4H^+ + 4e = Si + 2H_2O$	−0,86
Se	$Se + 2e = Se^{2-}$	−0,92
	$Se + 2H^+ + 2e = H_2Se$	−0,40
	$SeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e = Se + 6OH^-$	−0,37
	$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e = Se + 3H_2O$	0,74
	$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = H_2SeO_3 + H_2O$	1,15
Sm	$Sm^{3+} + 3e = Sm$	−2,41
Sn	$Sn(OH)_6^{2-} + 2e = HSnO_2^- + 3OH^- + H_2O$	−0,92
	$HSnO_2^- + H_2O + 2e = Sn + 3OH^-$	−0,91
	$Sn^{2+} + 2e = Sn$	−0,14
	$SnO_2 + 4H^+ + 4e = Sn + 2H_2O$	−0,11
	$Sn^{4-} + 4e = Sn$	0,01
	$Sn^{4-} + 2e = Sn^{2+}$	0,15
	$HSnO_2^- + 3H^+ + 2e = Sn + 2H_2O$	0,33
Sr	$Sr^{2+} + 2e = Sr$	−2,89
Ta	$Ta_2O_5 + 10H^+ + 10e = 2Ta + 5H_2O$	−0,81
Tc	$Tc^{2+} + 2e = Tc$	0,40
	$TcO_4^- + 8H^+ + 5e = Tc^{2+} + 4H_2O$	0,50
	$TcO_4^- + 4H^+ + 3e = TcO_2 + 4H_2O$	0,74
Te	$Te + 2e = Te^{2-}$	−1,14

Елемент	Реакція	E^0, В
Te	$Te + 2H^+ + 2e = H_2Te$	−0,74
	$TeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e = Te + 6OH^-$	−0,57
	$TeO_4^{2-} + 2H^+ + 2e = TeO_3^{2-} + H_2O$	0,89
	$H_6TeO_6 + 2H^+ + 2e = TeO_2 + 4H_2O$	1,02
Ti	$Ti^{2+} + 2e = Ti$	−1,63
	$Ti^{3+} + 3e = Ti$	−1,23
	$TiF_6^{2-} + 4e = Ti + 6F^-$	−1,19
	$TiO^{2+} + 2H^+ + 4e = Ti + H_2O$	−0,89
	$Ti^{3+} + e = Ti^{2+}$	−0,37
	$TiO^{2+} + 2H^+ + e = Ti^{3+} + H_2O$	0,10
Th	$Th(OH)_4 + 4e = Th + 4OH^-$	−2,48
	$Th^{4-} + 4e = Th$	−1,90
Tl	$Tl^+ + e = Tl$	−0,34
	$Tl^{3+} + 2e = Tl^+$	1,25
Tm	$Tm^{3+} + 3e = Tm$	−2,28
U	$U^{3+} + 3e = U$	−1,80
	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 6e = U + 2H_2O$	−0,82
	$U^{4-} + e = U^{3+}$	−0,64
	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e = U^{4+} + 2H_2O$	0,33
V	$V^{2+} + 2e = V$	−1,19
	$V^{3+} + 3e = V$	−0,83
	$V^{3+} + e = V^{2+}$	−0,26
	$VO^{2+} + 4H^+ + 5e = V + 2H_2O$	−0,25
	$VO^{2+} + 2H^+ + e = V^{3+} + H_2O$	0,34
	$V_2O_5 + 6H^+ + 2e = 2VO^{2+} + 3H_2O$	0,96
	$HVO_3 + 3H^+ + e = VO^{2+} + 2H_2O$	1,10
Y	$Y^{3+} + 3e = Y$	−2,34

Закінчення дод. 5

Елемент	Реакція	E^0, В
Zn	$Zn(OH)_2 + 2e = Zn + 2OH^-$	−1,25
	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e = Zn + 4OH^-$	−1,22
	$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e = Zn + 4NH_3$	−1,04
	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	−0,76
Zr	$Zr^{4-} + 4e = Zr$	−1,53
	$ZrO_2 + 4H^+ + 4e = Zr + 2H_2O$	−1,43

6. Міжнародна система одиниць (СІ)

У жовтні 1960 р. в Парижі XI Генеральна конференція з мір та ваги з метою уніфікації одиниць вимірювання прийняла єдину Міжнародну систему одиниць СІ (скорочено SI від слів Systeme International), яка є удосконаленим варіантом метричної системи одиниць. Система одиниць СІ — універсальна система, оскільки охоплює всі галузі науки, техніки, виробництва та є сукупністю механічних, теплових, електричних, магнітних та інших одиниць.

Система одиниць СІ має сім основних одиниць:

Величина	Одиниця	
	найменування	позначення
Довжина	метр	м
Маса	кілограм	кг
Час	секунда	с
Сила електричного струму	ампер	А
Термодинамічна температура	кельвін	К
Кількість речовини	моль	моль
Сила світла	кандела	кд

Через ці одиниці можна виразити всі інші одиниці, частина з яких має спеціальні назви. Найбільш уживані одиниці системи одиниць СІ наведено нижче:

Фізична величина	Позначення	Одиниця		Визначення через основні одиниці СІ
		найменування	позначення	
Частота	ν	герц	Гц	$см^{-1}$
Сила	*F, P*	ньютон	Н	$м \cdot кг \cdot с^{-2}$
Тиск	*p*	паскаль	Па	$м^{-1} \cdot кг \cdot с^{-2}$
Енергія	*E*	джоуль	Дж	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-2}$
Кількість електрики	*Q, q*	кулон	Кл	$с \cdot А$
Електрична напруга	*U*	вольт	В	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-3} \cdot А^{-1}$
Електричний опір	*R, r*	ом	Ом	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-3} \cdot А^2$
Потужність	*W*	ват	Вт	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-3}$

Для позначення одиниць, які походять від власних імен, використовують великі літери: А — ампер, В — вольт, Дж — джоуль, Па — паскаль, К — кельвін тощо.

Наведемо деякі визначення, які використовуються у системі одиниць СІ.

Кількість речовини А (символ n_A, одиниця — моль) — фізична величина, пропорційна кількості формульних одиниць цієї речовини.

У деяких випадках (наприклад, при обчисленні кислотно-основних реакцій) хіміки використовують не цілі формульні одиниці, а лише їхні частини. Такі частини називаються еквівалентами. *Еквіваленти — умовні частини речовини, у певну кількість разів (z_A) менші, ніж відповідні їм формульні одиниці.* Число z_A називають еквівалентним числом або числом еквівалентності. Значення z_A визначають за хімічними реакціями. В різних реакціях одна й та сама речовина може мати різні значення еквівалентних чисел.

Молярна маса речовини А (символ M_A, одиниця — кг/моль) — маса речовини А, поділена на кількість речовини n_A (звідси випливає її розмірність).

Молярна маса еквівалентів речовини А (символ $M_{ск}$ (А), одиниця — кг/моль) — відношення маси речовини А до кількості речовини еквівалентів. Молярна маса еквівалентів речовини А у конкретній хімічній реакції завжди у z_A разів менша за молекулярну масу цієї самої речовини.

У хімії дуже часто використовують поняття концентрація. Поряд з температурою та тиском концентрація є основним термодинамічним параметром стану системи. Нижче наведено лише концентрації, які рекомендовані Міжнародним союзом чистої і прикладної хімії — ІЮПАК.

Молярна концентрація речовини А, або концентрація кількості речовини А (символ c_A, одиниця — моль/м^3) — відношення кількості розчиненої речовини А до об'єму розчину. Скорочене позначення *М*. Не рекомендується використовувати термін молярність.

Формульна концентрація А (символ F_A) — відношення формульної маси речовини, виражена у грамах, до об'єму розчину.

Молярна концентрація еквівалентів речовини А (символ $c_{ск}$(А), одиниця — моль/м^3) — відношення кількості еквівалентів речовини А до об'єму розчину. Скорочене позначення н.

Моляльність речовини А у розчині (символ c_m(А), одиниця — моль/кг) — кількість розчиненої речовини А, поділена на масу розчинника. Скорочене позначення Мн.

Масова концентрація речовини А (символ ρ_A, γ_A, одиниця — г/л) — маса розчиненої речовини А, поділена на об'єм розчину.

Титр розчину речовини А (символ *Т*, одиниця — г/мл) — маса речовини А, що міститься у 1 мл розчину.

Масова частка розчиненої речовини А (символ ω_A, безрозмірна величина) — відношення маси розчиненої речовини В до маси розчину.

Молярна частка розчиненої речовини А (символ x_B, безрозмірна величина) — відношення кількості цієї речовини (n_A) до сумарної кількості всіх речовин, що входять до складу розчину, в тому числі й розчинника. Сума молярних часток усіх речовин розчину дорівнює одиниці. Термін моляльна частка використовувати не рекомендується.

Об'ємна частка розчиненої речовини А (символ φ_B, безрозмірна величина) — відношення об'єму розчиненої речовини (n_A) до загального об'єму розчину.

Поряд з одиницями системи одиниць СІ дозволяється використовувати одиниці, які не входять у систему одиниць СІ, а також їх сполучення з одиницями системи одиниць СІ. Деякі з цих одиниць наведено нижче:

Величина	Одиниця		Співвідношення з одиницями системи одиниць СІ
	найменування	позначення	
Час	хвилина	хв	60 с
	година	год	3600 с
	доба	доба	86 400 с
Об'єм	літр	л	10^{-3} м^3
Маса	атомна одиниця маси	а.о.м.	$1{,}66057 \cdot 10^{-27}$ кг
	тонна	т	10^3 кг
Енергія	електрон-вольт	еВ	$1{,}60219 \cdot 10^{-19}$ Дж

Для позначення кратних та часткових величин основних одиниць у системі одиниць СІ використовують префікси:

Множник	Префікс	Позначення		Множник	Префікс	Позначення	
		українське	міжнародне			українське	міжнародне
10^9	гіга	Г	G	10^{-1}	деці	д	d
10^6	мега	М	M	10^{-2}	санті	с	c
10^3	кіло	к	k	10^{-3}	мілі	м	m
10^2	гекто	г	h	10^{-6}	мікро	мк	µ
10^1	дека	да	da	10^{-9}	нано	н	n

Для утворення назв речовин використовують префікси, які утворюються з грецьких (інколи латинських) числівників:

Число	Назва	Число	Назва	Число	Назва
1/2	гемі-	5	пента-	11	ундека-
1	моно-	6	гекса-	12	додека-
1/2	сескві- (лат.)	7	гепта-	20	ейкоси-
2	ди-	8	окта-	30	триаконта-
3	три-	9	нона- (лат.)		
4	тетра-	10	дека-		

Треба зазначити, що вираз закону Кулона для електричних зарядів та напруги електричного поля точкових зарядів у системах одиниць СІ та СГС мають деякі відмінності у виразах, а саме:

а) СІ $F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 r^2}$; $E = \frac{Q}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 r^2}$;

б) СГС $F = \frac{Q_1 Q_2}{\varepsilon_r r^2}$; $E = \frac{Q}{\varepsilon_r r^2}$,

де ε_r — діелектрична проникність середовища, ε_0 — діелектрична проникність вакууму.

Докладніші відомості про систему одиниць СІ можна знайти у спеціальній довідковій літературі.

7. Деякі найважливіші сталі

Універсальна газова стала	R = 8,31441 Дж/(моль · К)
Атомна одиниця маси	1 а.о.м. = 1,660566 · 10^{-24} г
Число Авогадро	N = 6,022045 · 10^{23} $моль^{-1}$
Боровський радіус	a_0 = 5,29177 · 10^{-11} м
Заряд електрона	e = 1,602189 · 10^{-19} Кл
Маса спокою електрона	m_e = 9,109534 · 10^{-31} кг, або 5,486 · 10^{-4} а.о.м.
Маса спокою протона	m_p = 1,672649 · 10^{-27} кг, або 1,007276 а.о.м.
Маса спокою нейтрона	m_n = 1,679454 · 10^{-27} кг, або 1,008665 а.о.м.
Стала Планка	h = 6,62176 · 10^{-34} Дж
Стала Фарадея	F = 96484,6 Кл/моль
Швидкість світла	c = 2,9979246 · 10^{8} м/с
Стандартний тиск	p_0 = 1,0133 · 10^{5} Па
Мольний об'єм ідеального газу за нормальних умов	V_0 = 22,414 л/моль

ЗМІСТ

III. НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ. ХІМІЯ d- ТА f-ЕЛЕМЕНТІВ

Навчальне видання

Неділько Сергій Андрійович

Попель Павло Петрович

ЗАГАЛЬНА Й НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ:
задачі та вправи

Художник обкладинки *О. Г. Григір*
Художньо-технічне редагування *Т. О. Щур*
Коректори *А. І. Бараз, А. В. Бородавко, Л. Ф. Іванова*
Комп'ютерна верстка *О. В. Клембіцької, Н. В. Громової*

Підп. до друку 03.12.01. Формат 84 × 108/32. Папір офс. № 1. Гарнітура Таймс. Офсетний друк. Умов.-друк. арк. 21. Умов. фарбовідб. 21,53. Обл.-вид. арк. 20,66. Вид. № 3906. Зам. № 1-238.

Видавництво «Либідь» при Київському університеті
01004 Київ, Пушкінська, 32

Свідоцтво про державну реєстрацію № 404 від 06.04.2001

Віддруковано на ВАТ "Білоцерківська книжкова фабрика",
09117, м. Біла Церква, вул. Леся Курбаса, 4.

Неділько С. А., Попель П. П.
Н42 Загальна й неорганічна хімія: задачі та вправи: Навч. посібник. 400 с. — К.: Либідь, 2001.
ISBN 966-06-0096-8.

Посібник містить задачі, вправи й запитання з усіх розділів загальної та неорганічної хімії, до кожного з них подано короткі теоретичні відомості та приклади розв'язання типових задач і вправ. Така структура збірника допоможе студентам краще засвоїти природу тих чи інших фізико-хімічних явищ, знайти пояснення залежності властивостей неорганічних сполук від їх складу та будови, творчо розвивати ініціативу та логічне мислення.

Для студентів хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів. Може бути використаний студентами нехімічних спеціальностей, учнями ліцеїв, гімназій, класів із поглибленим вивченням хімії тощо.

$Н\frac{1701000000-056}{2001}$ ББК 24.1я73